

Amphiphile Blockcopolymere enthaltende wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft amphiphile Blockcopolymere enthaltende wässrige Polymerdispersionen, Verfahren zu ihrer Herstellung durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren und Stabilisatoren und Verwendung dieser Dis-

10

persionen als Assoziativverdicker in Papierstreichmassen, bei der Textilherstellung, als Verdickungsmittel für Textildruckpasten, im Pharma- und Kosmetikbereich, für Anstrichfarben, für Wasch- und Reinigungsmittel, in Nahrungsmitteln und als Ölfeldchemikalie.

15

Aus der WO-A-86/00081 sind Reaktionsprodukte bekannt, die durch Umsetzung von C_8 - bis C_{30} -Alkenylbernsteinsäure bzw. C_8 - bis C_{30} -Alkenylbernsteinsäureanhydrid mit mindestens einem wasserlöslichen Polyalkylenglykol hergestellt werden. Die Reaktionsprodukte werden als Verdickungsmittel für wässrige Flüssigkeiten verwendet.

20

Aus der WO-A-87/00857 sind Reaktionsprodukte bekannt, die durch Umsetzung von C_8 - bis C_{40} -Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäure bzw. den entsprechenden Anhydriden mit Aminogruppen endguppenverschlossenen Polyalkylenglykolen erhältlich sind. Diese Reaktionsprodukte werden als Verdicker für hydraulische Flüssigkeiten verwendet. Die aus der WO-A-87/00856 bekannten Reaktionsprodukte aus C_8 - bis C_{40} -Alkyl- oder A-

25

minendgruppen tragenden Polyalkylenglykolen und mindestens einem oberflächenaktiven Mittel werden ebenfalls als Verdickungsmittel in hydraulischen Flüssigkeiten verwendet.

In der JP-A-09272796 werden Assoziativverdicker beschrieben, die durch Umsetzung

30

von Alkyl- oder Alkenylbernsteinsäureanhydriden, die 6 bis 25 C-Atome in der Alkyl- bzw. Alkenylgruppe haben, mit Aminendgruppen tragenden Polyethylenglykolen (PE-O-Diaminen) hergestellt werden.

Aus der WO-A-97/41178 sind wässrige Dispersionen bekannt, die ein Umsetzungsprodukt aus einem C_{14} - bis C_{22} -Alkenyl- bzw. Alkylbernsteinsäureanhydrid und einem Polyethylenglykol oder einem Polyethylenglykolmonoalkylether als Dispergiermittel

35

enthalten. Die Umsetzungsprodukte werden auch als Dispergiermittel zur Herstellung von Dispersionen von feinteiligen Pigmenten in Wasser und einem vorzugsweise wasserunlöslichen Harz auf Basis von Acrylaten, Styrol-Acrylaten, Polyestern,

40

Polyurethanen and Acrylaten-Polyurethanen eingesetzt.

Aus der WO-A-01/30882 sind Polyester bekannt, die 2 bis 100 Einheiten von Blockcopolymerisaten des Typs A-B enthalten, worin A ein Rest eines Poly- C_{2-8} -alkylenglykols

- mit einem Gehalt von mindestens 80 Gew.-% Polyethylenglykol und B ein Rest einer C₄₋₅₀-Alk(en)ylbernsteinsäure bedeutet. Sie werden durch Veresterung von Blockcopolymerisaten der Formel HO-A-B-COOH, in der A und B die vorstehend angegebene Bedeutung haben, hergestellt und als Assoziativverdicker in wässrigen Medien wie
- 5 Farben und Tinten, verwendet.

- Aus der DE-A-101 25 158 sind Diblockemulgatoren bekannt, die beispielsweise durch Umsetzung eines mit einer Polyisobutylengruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrids mit polaren Reaktionspartnern wie Alkanolaminen, Polyaminen, Oligoalkoholen, Polyolen, Oligoalkylenglykolen, Polyalkylenglykolen, Kohlenhydraten und Zuckern
- 10 herstellbar sind. Die Reaktionsprodukte werden als Emulgatoren für Wasser-in-Öl-Emulsionen, als Additive in Kraft- und Schmierstoffen, als korrosionsinhibierender Zusatz in wasserhaltigen Flüssigkeiten, sowie als Dispergatoren für anorganische und organische Feststoffdispersionen verwendet. Sie können außerdem als Tenside in
- 15 Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden.

- Aus der älteren DE-Anmeldung 103 21 734.7 sind ebenfalls Blockcopolymere bekannt, die durch Umsetzung eines mit einer Polyisobutylengruppe substituierten Bernsteinsäureanhydrids mit einseitig endgruppenverschlossenen Polyalkylenglykolen hergestellt werden. Diese Reaktionsprodukte werden als Emulgator, als Schmierstoffadditiv
- 20 in Kraftstoffen, Schmierstoffen oder Motorölen, in der Metallverarbeitung, der Galvanotechnik, der Papierchemie, der Lederverarbeitung, in Farben oder Lacken, Klebstoffen auf wässriger Basis oder als Hilfs- und Cotensid eingesetzt.

- 25 Außerdem sind Polymerdispersionen bekannt, die in der Papierindustrie in großem Umfang als Bindmittel für Pigmente und zur Verdickung von Papierstreichmassen verwendet werden, vgl. die Marken Acronal®, Styronal® und Acrosol® von BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen.

- 30 Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Produkte als Assoziativverdicker in Papierstreichmassen, bei der Textilherstellung, im Pharma und Kosmetikbereich, für Anstrichfarben, für Wasch- und Reinigungsmittel, in Nahrungsmitteln und als Ölfeldchemikalie zur Verfügung zu stellen, wobei die Produkte gegenüber den bekannten Bindemittel-Dispersionen und Verdickungsmitteln eine
- 35 verbesserte Wasserretention und Verdickungswirkung, insbesondere eine hohe Scherverdünnung aufweisen, d.h. die Produkte verleihen der die erfindungsgemäße Dispersion enthaltende Mischung bei Einwirkung hoher Scherkräfte eine niedrige Viskosität und verdicken sie unmittelbar nach Beendigung des Scherens.

- 40 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wässrigen Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitia-

toren und Stabilisatoren, wenn man vor, während oder nach der Polymerisation als Stabilisatoren amphiphile Polymere einsetzt, die eine oder mehrere hydrophobe Einheiten (A) und eine oder mehrere hydrophile Einheiten (B) enthalten, wobei die hydrophoben Einheiten (A) aus einem Polyisobuten-Block gebildet sind, dessen Polyisobuten-Makromoleküle zu mindestens 50 Mol-% terminal angeordnete Doppelbindungen aufweisen.

Es wurde überraschend gefunden, dass sich amphiphile Polymere mit der oben definierten Struktur besonders gut als Stabilisatoren zur Herstellung von Dispersionen mit assoziativverdickender Wirkung eignen. Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung der wässrigen Polymerdispersionen durch Polymerisieren von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren und mindestens einem Stabilisator nach Art einer Emulsionspolymerisation, wobei man vor, während oder nach der Polymerisation als Stabilisator amphiphile Polymere einsetzt, die eine oder mehrere hydrophobe Einheiten (A) und eine oder mehrere hydrophile Einheiten (B) enthalten, wobei die hydrophoben Einheiten (A) aus einem Polyisobuten-Block gebildet sind, dessen Polyisobuten-Makromoleküle zu mindestens 50 Mol-% terminal angeordnete Doppelbindungen aufweisen.

Die Stabilisatoren können auf wirtschaftlich vorteilhafter Weise auf Basis von großtechnischen Ausgangssubstanzen sowie auf großtechnisch realisierbaren Umsatzwegen hergestellt werden. Die amphiphilen Polymere sind in der Regel technische Gemische aus Substanzen mit einer mehr oder weniger breiten Molekulargewichtsverteilung.

Bevorzugt ist jede hydrophobe Einheit (A) aus einem Polyisobuten-Block gebildet.

Polyisobutene, die der vorstehenden Definition entsprechen, d.h. die zu mindestens 50 Mol% aus Makromolekülen mit terminal angeordneten Doppelbindungen gebildet sind, werden als sogenannte reaktive Polyisobutene bezeichnet. Dabei werden unter dem Begriff terminal angeordnete Doppelbindungen sowohl β -olefinische (Vinyl-) Doppelbindungen $[-CH=C(CH_3)_2]$ als auch α -olefinische (Vinyliden-) Doppelbindungen $[-C(CH_3)=CH_2]$ verstanden. Bevorzugte reaktive Polyisobutene sind solche, bei denen wenigstens 60 Mol%, bevorzugt wenigstens 80 Mol% der Polyisobuten-Makromoleküle, bezogen auf die Gesamtzahl der Polyisobuten-Makromoleküle, terminal angeordnete Doppelbindungen aufweisen.

Geeignete reaktive Polyisobutene können beispielsweise durch kationische Polymerisation von Isobuten erhalten werden.

Zur Synthese geeigneter Polyisobutene setzt man bevorzugt reines Isobuten ein. Es können aber zusätzlich auch kationisch polymerisierbare Comonomere verwendet werden. Die Menge an Comonomeren sollte jedoch im Regelfall weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% betragen.

Als kationisch polymerisierbare Comonomere kommen vor allem Vinylaromaten, wie Styrol und α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylstyrole, sowie 2-,3- und 4-Methylstyrol sowie 4-tert.-Butylstyrol, C₃- bis C₆-Alkene wie n-Buten, Isoolefine mit 5 bis 10 C-Atomen wie 2-Methylbuten-1, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethylpenten-1, 2-Ethylhexen-1 und 2-Propylhepten-1 in Betracht.

Als Isobuten-haltige Einsatzstoffe für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich sowohl Isobuten selber, als auch Isobuten-haltige C₄-Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C₄-Raffinate, C₄-Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C₄-Schnitte aus Steamcrackern oder sogenannten FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalysed Cracking), sofern sie weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Typischerweise liegt die Konzentration von Isobuten in C₄-Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%.

Geeignete C₄-Kohlenwasserstoffströme sollten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm 1,3-Butadien enthalten. Die Anwesenheit von Buten-1, cis- und trans-Buten-2 ist für die Polymerisation weitgehend unkritisch und führt nicht zu Selektivitätsverlusten.

Bei Einsatz von C₄-Kohlenwasserstoffströmen als Einsatzmaterial übernehmen die von Isobuten verschiedenen Kohlenwasserstoffe die Rolle eines inerten Lösemittels oder werden als Comonomer einpolymerisiert.

Als Lösemittel kommen alle organischen Verbindungen in Frage, die im gewählten Temperaturbereich der Herstellung der Polyisobutene flüssig sind und weder Protonen abspalten, noch freie Elektronenpaare aufweisen.

Zu nennen sind insbesondere cyclische und acyclische Alkane wie Ethan, iso- und n-Propan, n-Butan und seine Isomeren, Cyclopentan sowie n-Pentan und seine Isomeren, Cyclohexan sowie n-Hexan und seine Isomeren, n-Heptan und seine Isomeren sowie höhere Homologe, cyclische und acyclische Alkene wie Ethen, iso- und n-Propen, n-Buten, Cyclopenten sowie n-Penten, Cyclohexen sowie n-Hexen, n-Hepten, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol oder isomeren Xylole. Die Kohlenwasserstoffe können auch halogeniert sein. Beispiele halogener Kohlenwasserstoffe umfassen Methylchlorid, Methylbromid, Methylenchlorid, Methylenbromid, Ethylchlorid, Ethylbromid, 1,2-Dichlorethan, 1,1,1-Trichlorethan, Chloroform oder Chlorben-

zol. Es können auch Gemische der Lösemittel eingesetzt werden, vorausgesetzt, es treten keine unerwünschten Eigenschaften auf.

- 5 Verfahrenstechnisch besonders empfehlenswert ist es, Lösemittel einzusetzen, die im gewünschten Temperaturbereich siedend. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise bei -80°C bis 0°C, bevorzugt -50°C bis -5°C und besonders bevorzugt bei -30°C bis -15°C.

- 10 Als Katalysator können reines BF_3 , seine Komplexe mit Elektronendonatoren oder Mischungen daraus eingesetzt werden. Elektronendonatoren (Lewis-Basen) sind Verbindungen, die ein freies Elektronenpaar, zum Beispiel an einem O, N, P oder S-Atom, aufweisen und mit Lewis-Säuren Komplexe bilden können. Diese Komplexbildung ist in vielen Fällen erwünscht, da so die Aktivität der Lewis-Säure herabgesetzt wird und Nebenreaktionen zurückgedrängt werden. Beispiele für geeignete Elektronendonatoren sind Ether wie Di-Isopropylether oder Tetrahydrofuran, Amine wie Triethylamin, Amide
- 15 wie Di-Methylacetamid, Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol oder t-Butanol. Die Alkohole wirken außerdem als Protonenquelle und starten so die Polymerisation. Auch über Protonen aus ubiquitären Wasserspuren kann ein kationischer Polymerisationsmechanismus aktiv werden.

- 20 Bei der kationischen Polymerisation unter BF_3 -Katalyse werden weitgehend lineare Polyisobutene erhalten, die an einem Kettenende einen besonders hohen Gehalt an α -Olefin-Gruppen aufweisen. Bei geeigneter Reaktionsführung beträgt der α -Olefin-Gehalt nicht weniger als 80 %.

- 25 Reaktive Polyisobutene, die an beiden Kettenenden reaktive α -Olefin-Gruppen aufweisen oder die verzweigt sind, können besonders elegant mittels lebender kationischer Polymerisation erhalten werden. Selbstverständlich können aber auch lineare Polyisobutene, die nur an einem Kettenende eine α -Olefin-Gruppe aufweisen, mit dieser Methode synthetisiert werden.

- 30 Bei der lebenden kationischen Polymerisation wird Isobuten mit einer geeigneten Kombination aus einem Initiatormolekül IX_n mit einer Lewis-Säure S polymerisiert. Einzelheiten dieser Methode zur Polymerisation sind beispielsweise in Kennedy u. Ivan, „Carbocationic Macromolecular Engineering“, Hanser Publishers 1992 offenbart.

- 35 Geeignete Initiatormoleküle IX_n weisen eine oder mehrere Abgangsgruppen X auf. Bei der Abgangsgruppe X handelt es sich um eine Lewis Base, die auch noch weiter substituiert sein kann. Beispiele für geeignete Abgangsgruppen umfassen die Halogene: Fluor, Chlor, Brom und Jod, geradkettige und verzweigte Alkoxygruppen, wie $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}-$, $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, $\text{i-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, $\text{sec-C}_4\text{H}_9\text{O}-$ oder $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{O}-$, sowie geradkettige und verzweigte Carboxygruppen wie $\text{CH}_3\text{COO}-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}-$, $\text{n-C}_3\text{H}_7\text{COO}-$, $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{COO}-$, $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{COO}-$, $\text{i-C}_4\text{H}_9\text{COO}-$, $\text{sec-C}_4\text{H}_9\text{COO}-$, $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{COO}-$. Mit der oder den
- 40

Abgangsgruppen verbunden ist der Molekülteil I, der unter Reaktionsbedingungen ausreichend stabile Carbokationen I^+ ausbilden kann. Zur Auslösung der Polymerisation wird die Abgangsgruppe mittels einer geeigneten Lewis-Säure S abstrahiert: $I-X + S \rightarrow I^+ + XS^-$ (gezeigt hier nur für den Fall $n = 1$). Das entstehende Carbokation I^+ startet die kationische Polymerisation und wird in das entstehende Polymer eingebaut. Geeignete Lewis-Säuren S sind beispielsweise AlY_3 , TiY_4 , BY_3 , SnY_4 , ZnY_2 wobei Y für Fluor, Chlor, Brom oder Jod steht. Die Polymerisationsreaktion kann durch die Vernichtung der Lewis-Säure abgebrochen werden, beispielsweise durch deren Reaktion mit Alkohol. Dabei bildet sich Polyisobuten welches über terminale $-C(CH_3)_2-Z$ Gruppen verfügt, die anschließend in α - und β -Olefin-Endgruppen übergeführt werden können.

Als Initiatormolekül bevorzugt sind Strukturen, die tertiäre Carbokationen ausbilden können. Besonders bevorzugt sind Reste, die sich von den niederen Oligomeren des Isobutens $H-[CH_2-C(CH_3)_2]_n-X$ ableiten, wobei n bevorzugt für 2 bis 5 steht. Mit derartigen Initiatormolekülen gebildete lineare reaktive Polyisobutene weisen nur an einem Ende eine reaktive Gruppe auf.

Lineare Polyisobutene, die an beiden Enden reaktive Gruppen aufweisen, können erhalten werden, indem man Initiatormoleküle IXQ einsetzt, die zwei Abgangsgruppen X bzw. Q aufweisen, wobei X und Q gleich oder verschieden sein können. In der Technik bewährt haben sich Verbindungen, die $-C(CH_3)_2-X$ Gruppen umfassen. Beispiele umfassen geradkettige oder verzweigte Alkylreste C_nH_{2n} (wobei n vorzugsweise Werte von 4 bis 30 einnehmen kann), die auch von einer Doppelbindung oder einem Aromaten unterbrochen sein können, wie

$X-(CH_3)_2C-CH_2-C(CH_3)_2-Q$, $X-(CH_3)_2C-CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2-Q$,
 $X-(CH_3)_2C-CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2-Q$ oder
 $X-(CH_3)_2C-CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-Q$,
 $X-(CH_3)_2C-CH=CH-C(CH_3)_2-Q$ oder para und/oder meta
 $X-(CH_3)_2C-C_6H_4-C(CH_3)_2-Q$.

Verzweigte Polyisobutene können erhalten werden, indem man Initiatormoleküle IX_n einsetzt, die 3 oder mehrere Abgangsgruppen aufweisen, wobei die Abgangsgruppen gleich oder verschieden sein können. Beispiele geeigneter Initiatormoleküle umfassen $X-(CH_3)_2C-C_6H_3-[C(CH_3)_2-Q]-C(CH_3)_2-P$ als 1,2,4 und/oder 1,3,5-Isomer, wobei die Abgangsgruppen bevorzugt gleich sind, aber auch unterschiedlich sein können. Weitere Beispiele für mono-, di-, tri- oder polyfunktionelle Initiatormoleküle sind in dem eingangs zitierten Werk von Kennedy u. Ivan und der dort zitierten Literatur zu finden.

Geeignete Polyisobutene sind beispielsweise die Glissopal®-Marken der BASF Aktiengesellschaft, beispielsweise Glissopal 550, 1000, 1300 oder 2300, sowie die Oppanol®-Marken der BASF AG, wie Oppanol B10 oder B12.

Für die erfindungsgemäße wässrige Polymerdispersion sind Stabilisatoren besonders geeignet, die einen Polyisobuten-Block mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 200 bis 50000 Dalton, bevorzugt im Bereich von 200 bis 20000 Dalton und besonders bevorzugt im Bereich von 450 bis 5000 Dalton, aufweisen.

Je nach Polymerisationsverfahren liegt der Polydispersitätsindex (PDI), d.h. das Verhältnis aus gewichtsmittlerem und zahlenmittlerem Molekulargewicht, der vorzugsweise einsetzbaren Polyisobutene im Bereich von 1,05 bis 10, bevorzugt im Bereich von 1,05 bis 5, besonders bevorzugt im Bereich von 1,05 bis 2,0.

Die Methode zur Bestimmung der Polydispersität (PDI) sowie zum zahlenmittleren und gewichtsmittleren Molekulargewicht ist beispielsweise im Analytiker-Taschenbuch, Band 4, Seiten 433 bis 442, Berlin 1984, beschrieben.

Die das amphiphile Polymer bildenden hydrophoben (A) und hydrophilen Einheiten (B) werden bevorzugt verbunden, indem man den Polyisobuten-Block, der die Basis für die hydrophobe Einheit(en) bildet, unter Einführung von polaren Gruppen funktionalisiert und den funktionalisierten Polyisobuten-Block anschließend weiter modifiziert.

Die Erfindung ist grundsätzlich nicht eingeschränkt bezüglich der zur Bildung des Stabilisators einsetzbaren einer oder mehreren hydrophilen Einheiten (B).

Besonders vorteilhaft sind Einheiten, die in Wasser besonders gut und in Öl besonders schlecht löslich sind.

Bevorzugt sind eine oder mehrere hydrophile Einheiten (B) aus sich wiederholenden Alkylenoxideinheiten, bevorzugt Ethylenoxid- oder Ethylenoxid-/Propylenoxid-Einheiten gebildet, bevorzugt mit einem Anteil von 0 bis 50 % Propylenoxid-, besonders bevorzugt mit einem Anteil von 0 bis 20 % Propylenoxideinheiten. Hierbei kann es sich um ein statistisches Copolymer, ein Gradienten-Copolymer, ein alternierendes oder ein Blockcopolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid handeln.

Neben Ethylenoxid und Propylenoxid können nachfolgende reine Alkylenoxide oder auch Mischungen verwendet werden: 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-Pentenoxid, Decenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Styroloxid oder aus einer Mischung aus Oxiden technisch verfügbarer Raffinatströme gebildet sein.

Der Funktionalisierungsgrad der modifizierten Polyisobutylen-Derivate mit terminalen, polaren Gruppen beträgt mindestens 65%, bevorzugt mindestens 75% und ganz besonders bevorzugt mindestens 85%. Bei den nur an einem Kettenende polare Gruppen aufweisenden Polymeren bezieht sich diese Angabe nur auf dieses eine Kettenende.

- 5 Bei den an beiden Kettenenden polare Gruppen aufweisenden Polymeren sowie den verzweigten Produkten bezieht sich diese Angabe auf die Gesamtzahl aller Kettenenden. Bei den nicht funktionalisierten Kettenenden handelt es sich sowohl um solche die überhaupt keine reaktive Gruppe aufweisen wie um solche, die zwar eine reaktive Gruppe aufweisen, diese aber im Zuge der Funktionalisierungsreaktion nicht umgesetzt wurden.
- 10

- Der Begriff "polare Gruppe" ist dem Fachmann bekannt. Bei den polaren Gruppen kann es sich sowohl um protische als auch um aprotische polare Gruppen handeln. Die modifizierten Polyisobutene weisen somit einen hydrophoben Molekülteil aus einem
- 15 Polyisobutenrest auf sowie einen Molekülteil, der zumindest einen gewissen hydrophilen Charakter aufweist, aus terminalen, polaren Gruppen. Bevorzugt handelt es sich um stark hydrophile Gruppen. Die Begriffe "hydrophil" sowie "hydrophob" sind dem Fachmann bekannt.

- 20 Polare Gruppen umfassen beispielsweise Sulfonsäurereste, Carbonsäureanhydride, Carboxyl-Gruppen, Carbonsäureamide, Carbonsäureester, Phosphonsäure-Gruppen, Phosphonester und-amide, Hydroxy-Gruppen, Arylhydroxy-Gruppen, Arylphosphorsäureester, Arylschwefelsäureester, Polyoxyalkylen-Gruppen, Polyoxyalkylenester der genannten Säure-Gruppen, Amino-Gruppen, Polyethylenimino-Gruppen, Amide von
- 25 Polyethylenimininen der genannten Säuren oder Epoxyde, die auch noch geeignet substituiert sein können. Bevorzugt sind Polyoxyalkylen-Gruppen, Polyoxyalkylenester, Polyethylenimino-Gruppen, Amide von Polyethylenimininen, besonders bevorzugt Polyoxyalkylenester.
- 30 Geeignete Reaktionen zur Einführung von polaren Gruppen (Funktionalisierung) sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

Grundsätzlich kann die Funktionalisierung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutene ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Funktionalisierung des erfindungsgemäß eingesetzten Polyisobutens ein- oder mehrstufig und ist ausgewählt aus:

- 40 i) Umsetzung mit aromatischen Hydroxyverbindungen in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt von mit Polyisobutenen alkylierten aromatischen Hydroxyverbindungen,

- ii) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einer Peroxi-Verbindung unter Erhalt eines epoxidierten Polyisobutens,
- 5 iii) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einem Alken, das eine mit elektronenziehenden Gruppen substituierte Doppelbindung aufweist (Enophil), in einer En-Reaktion,
- iv) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines hydroformylierten Polyisobutens,
- 10 v) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einem Phosphorhalogenid oder einem Phosphoroxychlorid unter Erhalt eines mit Phosphongruppen funktionalisiertem Polyisobutens,
- 15 vi) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einem Boran und anschließender oxidativer Spaltung unter Erhalt eines hydroxylierten Polyisobutens,
- vii) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einer SO_3 -Quelle, bevorzugt Acetylsulfat oder Oleum unter Erhalt eines Polyisobutens mit terminalen Sulfonsäuregruppen,
- 20 viii) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit Stickoxiden und anschließende Hydrierung unter Erhalt eines Polyisobutens mit terminalen Aminogruppen.

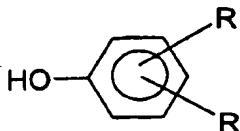
25

Besonders bevorzugt ist die Ausführungsform iii).

Zu i): Alkylierung von aromatischen Hydroxyverbindungen

- 30 Zur Derivatisierung kann das reaktive Polyisobuten mit einer aromatischen Hydroxyverbindung in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators umgesetzt werden. Geeignete Katalysatoren und Reaktionsbedingungen dieser sogenannten Friedel-Crafts-Alkylierung sind beispielsweise in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 534-539 beschrieben, worauf hier Bezug genommen
- 35 wird.

- Die zur Alkylierung eingesetzte aromatische Hydroxyverbindung ist vorzugsweise ausgewählt unter phenolischen Verbindungen mit 1, 2 oder 3 OH-Gruppen, die gegebenenfalls wenigstens einen weiteren Substituenten aufweisen können. Bevorzugte weitere Substituenten sind C_1 - C_8 -Alkylgruppen und insbesondere Methyl und Ethyl. Bevorzugt sind insbesondere Verbindungen der allgemeinen Formel,
- 40



- 5 worin R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, OH oder CH_3 stehen. Besonders bevorzugt sind Phenol, die Kresol-Isomere, Katechol, Resorcinol, Pyrogallol, Fluoroglucinol und die Xylenol-Isomere. Insbesondere werden Phenol, o-Kresol und p-Kresol eingesetzt. Gewünschtenfalls können auch Gemische der zuvor genannten Verbindungen zur Alkylierung eingesetzt werden.

- 10 Der Katalysator ist vorzugsweise ausgewählt unter Lewis-sauren Alkylierungskatalysatoren, worunter im Rahmen der vorliegenden Anmeldung sowohl einzelne Akzeptoratome als auch Akzeptor-Ligand-Komplexe, Moleküle, etc. verstanden werden, sofern diese insgesamt (nach außen) Lewis-saure (Elektronenakzeptor-)Eigenschaften aufweisen. Dazu zählen beispielsweise $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3 , $BF_3 \cdot 2 C_6H_5OH$, $BF_3 \cdot [O(C_2H_5)_2]_2$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, $AlC_2H_5Cl_2$, $FeCl_3$, $SbCl_5$ und SbF_5 . Diese Alkylierungskatalysatoren können
- 15 gemeinsam mit einem Cokatalysator, beispielsweise einem Ether, eingesetzt werden. Geeignete Ether sind Di-(C_1 - C_8 -)alkylether, wie Dimethylether, Diethylether, Di-n-propylether, sowie Tetrahydrofuran, Di-(C_5 - C_8 -)cycloalkylether, wie Dicyclohexylether und Ether mit mindestens einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest, wie Anisol. Wird zur Friedel-Crafts-Alkylierung ein Katalysator-Cokatalysator-Komplex eingesetzt, so
- 20 liegt das Molmengenverhältnis von Katalysator zu Cokatalysator vorzugsweise in einem Bereich von 1:10 bis 10:1. Die Reaktion kann auch mit Protonensäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Trifluormethansulfonsäure katalysiert werden. Organische Protonensäuren können auch in polymer gebundener Form vorliegen, beispielsweise als Ionenaustauscherharz.

- 25 Die Alkylierung kann lösemittelfrei oder in einem Lösemittel durchgeführt werden. Geeignete Lösemittel sind beispielsweise n-Alkane und deren Gemische und Alkylaromaten, wie Toluol, Ethylbenzol und Xylol sowie halogenierte Abkömmlinge davon.

- 30 Die Alkylierung wird bevorzugt bei Temperaturen zwischen $-10^\circ C$ und $+100^\circ C$ durchgeführt. Die Reaktion wird üblicherweise bei Atmosphärendruck durchgeführt, kann aber auch bei höheren oder geringeren Drücken durchgeführt werden.

- 35 Durch geeignete Wahl der Molmengenverhältnisse von aromatischer Hydroxyverbindung zu Polyisobuten und des Katalysators kann der erzielte Anteil an alkylierten Produkten und deren Alkylierungsgrad eingestellt werden. So werden z. B. im Wesentlichen monoalkylierte Polyisobutenylphenole im Allgemeinen mit einem Überschuss an Phenol oder in Gegenwart eines Lewis-sauren Alkylierungskatalysators erhalten, wenn zusätzlich ein Ether als Cokatalysator eingesetzt wird.

Die Reaktion von Polyisobutenen mit Phenolen in Anwesenheit geeigneter Alkylierungskatalysatoren ist z. B. in US 5,300,701 und WO 02/26840 offenbart.

- 5 Zur weiteren Funktionalisierung kann man ein in Schritt i) erhaltenes Polyisobutenylphenol einer Umsetzung im Sinne einer Mannichreaktion mit wenigstens einem Aldehyd, beispielsweise Formaldehyd, und wenigstens einem Amin, das wenigstens eine primäre oder sekundäre Aminfunktion aufweist, unterziehen, wobei man eine mit Polyisobuten alkylierte und zusätzlich wenigstens teilweise aminoalkylierte Verbindung erhält. Es können auch Reaktions- und/oder Kondensationsprodukte von Aldehyd und/oder Amin eingesetzt werden. Die Herstellung solcher Verbindungen sind in WO 10 01/25 293 und WO 01/25 294 beschrieben, auf die hiermit im vollen Umfang Bezug genommen wird.
- 15 Zur Herstellung der beschriebenen Blockcopolymere wird in einem weiteren Schritt ein in Schritt i) erhaltenes Polyisobutenylphenol mit Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid, alkoxyliert. Neben Ethylenoxid können nachfolgende reine Alkylenoxide oder auch Mischungen verwendet werden: Propenoxid, 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 2,3-Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-Pentenoxid, Decenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Styroloxid oder aus einer Mischung aus Oxiden technisch verfügbarer Raffinatströme gebildet sein.
- 25 In einer weiteren Ausführungsform werden die erhaltenen Polyisobutenylphenole mit Phosphoroxychlorid zum aromatischen Phosphorhalbester umgesetzt. Dieser wird in einem Folgeschritt mit Polyethylenimin, Alkylenoxiden oder Polyalkylenoxiden zu den beschriebenen Blockcopolymeren umgesetzt. Bevorzugt werden Polyalkylenoxide eingesetzt, wie zum Beispiel Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, gemischte Copolymere aus EO und PO, Monoalkylpolyethylenoxid (Alkyl = Methyl-, Ethyl-, C₁₂-, C₁₈-, etc.), 30 Monoaminoethylenoxid, Diaminoethylenoxid (vgl. JP-A-09272796, PEO-Diamin), etc.. Bei den Umsetzungen der Phosphorhalbester-Gruppen mit diesen Polyalkylenoxiden handelt es sich um sogenannte polymeranaloge Reaktionen (Veresterungen).
- 35 ii) Epoxidierung
- Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten mit wenigstens einer Peroxiverbindung unter Erhalt eines epoxidierten Polyisobutens umgesetzt werden. Geeignete Verfahren zur Epoxidierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, 40 Verlag John Wiley & Sons, S.826-829 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird. Vorzugsweise wird als Peroxiverbindung wenigstens eine Persäure, wie m-Chlorperbenzoesäure, Perameisensäure, Peressigsäure, Trifluorperessigsäure, Per-

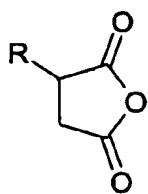
benzoesäure und 3,5-Dinitroperbenzoesäure eingesetzt. Die Herstellung der Persäuren kann in situ aus den entsprechenden Säuren und H_2O_2 gegebenenfalls in Gegenwart von Mineralsäuren erfolgen. Weitere geeignete Epoxidierungsreagenzien sind beispielsweise alkalisches Wasserstoffperoxid, molekularer Sauerstoff und Alkylperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid. Geeignete Lösungsmittel für die Epoxidierung sind beispielsweise übliche, nicht polare Lösungsmittel. Besonders geeignete Lösemittel sind Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Hexan oder Heptan.

Zur weiteren Funktionalisierung können die epoxidierten Polyisobutene, die in Schritt ii) erhalten werden, mit Ammoniak umgesetzt werden, wobei Polyisobutenaminoalkohole erhalten werden (EP-A 0 476 785).

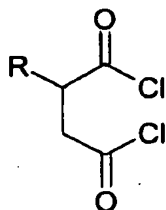
Zur Herstellung der beschriebenen Blockcopolymere werden in einem weiteren Schritt die erhaltenen epoxidierten Polyisobutene mit den genannten Alkylenoxiden umgesetzt. Bevorzugt ist dabei Ethylenoxid.

iii) En-Reaktion

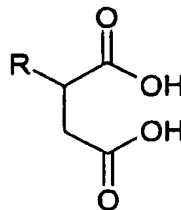
Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten des Weiteren mit wenigstens einem Alken, das eine elektronenarme Doppelbindung aufweist, in einer En-Reaktion umgesetzt werden (siehe z. B. DE-A 195 19 042, DE-A 4 319 671, DE-A 4 319 672 oder H. Mach und P. Rath in „Lubrication Science II (1999), S. 175-185, worauf voll inhaltlich Bezug genommen wird). Bei der En-Reaktion wird ein als En bezeichnetes Alken mit einem Allyl-ständigen Wasserstoffatom mit einem elektronenarmen Alken, dem sogenannten Enophil, in einer pericyclischen Reaktion, umfassend eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung, eine Doppelbindungsverschiebung und einen Wasserstofftransfer umgesetzt. Vorliegend reagiert das reaktive Polyisobuten als En. Geeignete Enophile sind Verbindungen, wie sie auch als Dienophile in der Diels-Alder-Reaktion eingesetzt werden. Als Enophile eignen sich Fumarsäuredichlorid, Fumarsäure, Maleinsäuredichlorid, Maleinsäureanhydrid und Maleinsäure, bevorzugt Maleinsäureanhydrid und Maleinsäure. Es bilden sich dabei die Bernsteinsäurederivate der allgemeinen Formel Ia, Ib oder Ic, in der R eine Polyisobutengruppe mit einem zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n von 200 bis 50 000, bevorzugt 200 bis 20 000, besonders bevorzugt von 450 bis 5 000 ist.



Ia



Ib



Ic

Ganz besonders bevorzugt wird als Enophil Maleinsäureanhydrid (Formel Ic) eingesetzt. Dabei resultieren mit Bernsteinsäureanhydridgruppen (Succinanhydridgruppen) funktionalisierte Polyisobutene (Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid, PIBSA), wie in EP-A 0 156 310 offenbart.

5

Die En-Reaktion kann gegebenenfalls in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Aluminiumchlorid und Ethylaluminiumchlorid.

10 Bei der Umsetzung wird eine neue α -Olefingruppe am Kettenende erzeugt. Zur weiteren Funktionalisierung und Herstellung der beschriebenen Blockcopolymere wird das mit Bernsteinsäureanhydridgruppen derivatisierte Polyisobuten einer Folgereaktion unterzogen, die ausgewählt ist unter:

15 a) Umsetzung mit wenigstens einem obengenannten Alkylenoxid unter Erhalt eines mit zwei Succinestergruppen (pro Bernsteinsäureanhydrid-Gruppe) funktionalisierten Polyisobutens,

20 b) Hydrolyse unter Erhalt eines mit Bernsteinsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutens, wobei die Bernsteinsäuregruppen wie unter a) mit Alkylenoxiden umgesetzt werden,

25 c) Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid zu einem Produkt mit zwei Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen am Kettenende (sogenannte PIBBSA), wobei wie unter a) mit Alkylenoxiden umgesetzt werden,

30 d) Umsetzung mit wenigstens einem Amin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens, das in einer weiteren Reaktion mit genannten Alkylenoxiden umgesetzt wird,

35 e) Umsetzung mit wenigstens einem Alkohol oder Thioalkohol unter Erhalt eines mit Succinestergruppen oder Succinthioestergruppen funktionalisierten Polyisobutens, das in einer weiteren Reaktion mit genannten Alkylenoxiden umgesetzt wird,

40 f) Umsetzung mit wenigstens einem Polyethylenimin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens,

- g) Umsetzung mit wenigstens einem Polyalkylenoxid, welches mindestens eine Hydroxy-Gruppe besitzt, unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinestergruppen funktionalisierten Polyisobutens
- 5 h) Umsetzung mit wenigstens einem Polyalkylenoxid, welches mindestens eine Amino-Gruppe besitzt, unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 10 i) Umsetzung mit wenigstens einem Polyalkylenoxid, welches mindestens eine Thiolgruppe-Gruppe besitzt, unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinthioestergruppen funktionalisierten Polyisobutens
- 15 j) sofern nach der Umsetzung der Bernsteinsäureanhydrid-Gruppe noch freie Carboxyl-Gruppen vorhanden sind, können diese auch in Salze umgewandelt werden. Als bevorzugte Kationen in Salzen kommen vor allem Alkalimetallkationen, Ammoniumionen sowie Alkylammoniumionen in Frage.

Zu c)

- 20 Die mit einer Bernsteinsäureanhydridgruppe pro Kettenende derivatisierten Polyisobutene können in einer erschöpfenden En-Reaktion mit Überschuss an Maleinsäureanhydrid zu mit teilweise zwei Bernsteinsäureanhydridgruppen pro Kettende funktionalisierten Polyisobutenen umgesetzt werden. Die so funktionalisierten Polyisobutene können mit genannten Alkylenoxiden umgesetzt werden, wobei pro Anhydridgruppe
- 25 jeweils zwei Succinestergruppen entstehen.

Zu d) und e)

- 30 Die Bernsteinsäureanhydridgruppen können zur weiteren Derivatisierung beispielsweise mit polaren Reaktionspartnern wie Alkoholen, Thioalkoholen oder Aminen umgesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich bei geeigneten polaren Reaktionspartnern um Alkohole ROH, Thioalkohole RSH oder primäre Amine RNH_2 bzw. sekundäre Amine $\text{RR}'\text{NH}$, wobei R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens zwei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, SH, NH_2
- 35 oder NH_3^+ und gegebenenfalls ein oder mehrere $\text{CH}(\text{O})$ -Gruppen trägt und gegebenenfalls nicht benachbarte -O- und/oder -NH- und/oder tertiäre -N- Gruppen aufweist, und R' unabhängig von R dieselbe Bedeutung hat. Hierbei können beide Carbonsäuregruppen des Bernsteinsäureanhydrids zur Umsetzung kommen oder auch nur eine, während die andere Carbonsäuregruppe als freie Säuregruppe oder als Salz vorliegt.
- 40 In einer weiteren Reaktion werden die freien Substituenten (nicht mit Anhydrid abreagierte Substituenten) durch Alkoxylierung modifiziert, wobei man die beschriebenen Blockcopolymere erhält.

Zu f)

- 5 Zur Herstellung der beschriebenen Blockcopolymere können die Bernsteinsäureanhydridgruppen mit Polyethylenimininen umgesetzt werden, wobei je nach Reaktionsführung, pro Polyethyleniminkette ein oder mehr Polyisobutenketten verbunden sind. Die Bindung findet über Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen statt.

Zu g), h) und i)

10

- Zur Herstellung der beschriebenen Blockcopolymere werden die Bernsteinsäureanhydridgruppen mit Polyalkylenoxiden umgesetzt. Es können Polyalkylenoxide verwendet werden wie zum Beispiel Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, gemischte Copolymere aus EO und PO, Monoalkylpolyethylenoxid (Alkyl = $C_1 - C_{24}$), Monoesterpolyethylenoxid (Ester = $R-C(=O)-$, mit $R = C_1 - C_{24}$), Monoaminoethylenoxid, Monothioethylenoxid, Diaminoethylenoxid (vgl. JP-A-09272796, PEO-Diamin), etc.. Bei den Umsetzungen der Säure-Gruppen mit diesen Alkylenoxiden handelt es sich um sogenannte polymeranaloge Reaktionen.

15

- 20 Weitere Synthesevarianten für die Derivatisierung von Bernsteinsäureanhydridgruppen sind in der DE-A-101 25 158 genannt. Es ist dem Fachmann auch bekannt, eine Bernsteinsäureanhydridgruppe unter geeigneten Bedingungen in eine Bernsteinsäureimid-Gruppe überzuführen.

25

- In einer weiteren Ausführungsform kann reaktives Polyisobuten mit Maleinsäureanhydrid radikalisch copolymerisiert werden (vgl. WO 95/07944, WO 01/55059, WO 90/03359). Die so erhaltenen streng alternierenden Copolymere können wie oben beschrieben weiter umgesetzt werden. Bevorzugt sind die Umsetzungen mit Alkylenoxiden, Polyalkylenoxiden oder Polyethylenimininen.

30

iv) Hydroformylierung

- 35 Zur Funktionalisierung kann man das reaktive Polyisobuten einer Umsetzung mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unterziehen, wobei ein hydroformyliertes Polyisobuten erhalten wird.

40

- Geeignete Katalysatoren für die Hydroformylierung sind bekannt und umfassen vorzugsweise eine Verbindung oder einen Komplex eines Elements der VIII. Nebengruppe des Periodensystems, wie Co, Rh, Ir, Ru, Pd oder Pt. Zur Aktivitäts- und/oder Selektivitätsbeeinflussung werden vorzugsweise mit N- oder P-haltigen Liganden modifizierte Hydroformylierungskatalysatoren eingesetzt. Geeignete Salze dieser Metalle sind beispielsweise die Hydride, Halogenide, Nitrate, Sulfate, Oxide, Sulfide oder die Salze mit

Alkyl- oder Arylcarbonsäuren oder Alkyl- oder Arylsulfonsäuren. Geeignete Komplexverbindungen weisen Liganden auf, die beispielsweise ausgewählt sind unter Halogeniden, Aminen, Carboxylaten, Acetylacetonat, Aryl- oder Alkylsulfonaten, Hydrid, CO, Olefinen, Dienen, Cycloolefinen, Nitrilen, N-haltigen Heterocyclen, Aromaten und Heteroaromaten, Ethern, PF_3 , Phospholen, Phosphabenzolen sowie ein-, zwei- und mehrzähligen Phosphin-, Phosphinit-, Phosphonit-, Phosphoramidit und Phosphitliganden.

Im Allgemeinen werden unter Hydroformylierungsbedingungen aus den jeweils eingesetzten Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen katalytisch aktive Spezies der allgemeinen Formel $\text{H}_x\text{M}_y(\text{CO})_z\text{L}_q$ gebildet, worin M für ein Metall der VIII. Nebengruppe, L für einen Liganden und q, x, y, z für ganze Zahlen, abhängig von der Wertigkeit und Art des Metalls sowie der Bindigkeit des Liganden L, stehen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden die Hydroformylierungskatalysatoren in situ in dem für die Hydroformylierungsreaktion eingesetzten Reaktor hergestellt.

Eine andere bevorzugte Form ist die Verwendung eines Carbonylgenerators, bei dem vorgefertigtes Carbonyl z. B. an Aktivkohle adsorbiert wird und nur das desorbierte Carbonyl der Hydroformylierung zugeführt wird, nicht aber die Salzlösungen, aus denen das Carbonyl erzeugt wird.

Als Katalysatoren geeignete Rhodiumverbindungen oder -komplexe sind z. B. Rhodium(II)- und Rhodium(III)-salze, wie Rhodium(III)-chlorid, Rhodium(III)-nitrat, Rhodium(III)-sulfat, Kalium-Rhodiumsulfat, Rhodium(II)- bzw. Rhodium(III)-carboxylat, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-acetat, Rhodium(III)-oxid, Salze der Rhodium(III)-säure, Trisammoniumhexachlororhodat(III) etc. Weiterhin eignen sich Rhodiumkomplexe, wie Rhodiumbiscarbonylacetylacetonat, Acetylacetonatobisethylenrhodium(I) etc.

Ebenfalls geeignet sind Rutheniumsalze oder -verbindungen. Geeignete Rutheniumsalze sind beispielsweise Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(IV)-, Ruthenium(VI)- oder Ruthenium(VIII)oxid, Alkalisalze der Rutheniumsauerstoffsäuren wie K_2RuO_4 oder KRuO_4 oder Komplexverbindungen, wie z. B. $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$. Auch können die Metallcarbonyle des Rutheniums wie Trisrutheniumdodecacarbonyl oder Hexarutheniumoctadecacarbonyl, oder Mischformen, in denen CO teilweise durch Liganden der Formel PR_3 ersetzt sind, wie $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2$, verwendet werden.

Geeignete Cobaltverbindungen sind beispielsweise Cobalt(II)chlorid, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)carbonat, Cobalt(II)nitrat, deren Amin- oder Hydratkomplexe, Cobaltcarboxylate, wie Cobaltformiat, Cobaltacetat, Cobaltethylhexanoat, Cobaltnaphthanoat, sowie der Cobalt-Caprolactamat-Komplex. Auch hier können die Carbonylkomplexe des Cobalts wie Dicobaltoctacarbonyl, Tetracobaltdodecacarbonyl und Hexacobalthexadecacarbonyl eingesetzt werden.

Die genannten und weiteren geeignete Verbindungen sind im Prinzip bekannt und in der Literatur hinreichend beschrieben.

- 5 Geeignete Aktivierungsmittel, die zur Hydroformylierung eingesetzt werden können, sind z. B. Brönsted-Säuren, Lewis-Säuren, wie BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , und Lewis-Basen.

- Die Zusammensetzung des eingesetzten Synthesegases aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann in weiten Bereichen variieren. Das molare Verhältnis von Kohlenmonoxid und Wasserstoff beträgt in der Regel etwa 5:95 bis 95:5, bevorzugt etwa 40:60 bis 60:40. Die Temperatur bei der Hydroformylierung liegt im Allgemeinen in einem Bereich von etwa 20 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 190°C. Die Reaktion wird in der Regel bei dem Partialdruck des Reaktionsgases bei der gewählten Reaktionstemperatur durchgeführt. Im Allgemeinen liegt der Druck in einem Bereich von etwa 1 bis 15 700 bar, bevorzugt 1 bis 300 bar.

- Die Carbonylzahl der erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton Carbonylzahlen von 2 bis 5,6 mg 20 KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Carbonylzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Carbonylzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

- 25 Vorzugsweise wird der überwiegende Teil der in dem eingesetzten mittelmolekularen, reaktiven Polyisobuten enthaltenen Doppelbindungen durch die Hydroformylierung in Aldehyde überführt. Durch Einsatz geeigneter Hydroformylierungskatalysatoren und/oder eines Überschusses an Wasserstoff im eingesetzten Synthesegas kann der überwiegende Teil der im Edukt enthaltenen, ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen auch direkt in Alkohole umgewandelt werden (siehe z. B. DE-A 100 03 105). Dies 30 kann auch in einer zweistufigen Funktionalisierung gemäß dem im Folgenden beschriebenen Reaktionsschritt B) erfolgen.

- Die durch Hydroformylierung erhaltenen funktionalisierten Polyisobutene eignen sich 35 vorteilhaft als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung durch Funktionalisierung wenigstens eines Teils der in ihnen enthaltenen Aldehydfunktionen.

A) Oxocarbonsäuren

- 40 Zur weiteren Funktionalisierung kann man die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Carboxygruppen funktionalisierten Polyisobutens umsetzen.

Für die Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren können allgemein eine große Anzahl verschiedener Oxidationsmittel und -verfahren verwendet werden, die z. B. in J. March, Advanced Organic Chemistry, Verlag John Wiley & Sons, 4. Auflage, S. 701ff. (1992) beschrieben sind. Dazu zählen z. B. die Oxidation mit Permanganat, Chromat, Luftsaauerstoff, etc. Die Oxidation mit Luft/Sauerstoff kann sowohl katalytisch in Gegenwart von Metallsalzen als auch in Abwesenheit von Katalysatoren erfolgen. Als Metalle werden bevorzugt solche verwendet, die zu einem Wertigkeitswechsel befähigt sind, wie Cu, Fe, Co, Mn, etc. Die Reaktion gelingt in der Regel auch in Abwesenheit eines Katalysators. Bei der Luftoxidation kann der Umsatz leicht über die Reaktionsdauer gesteuert werden.

Nach einer weiteren Ausführungsform wird als Oxidationsmittel eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung in Kombination mit einer Carbonsäure, wie z. B. Essigsäure, verwendet. Die Säurezahl der erhaltenen Polyisobutene mit Carboxylfunktion hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton Säurezahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Säurezahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Säurezahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

Zur Herstellung der beschriebenen Blockcopolymere werden in einem weiteren Schritt die erhaltenen Polyisobutene mit Carboxyfunktion umgesetzt. Umsetzungen können sein mit Alkylenoxiden, Veresterungen mit Polyalkylenoxiden oder Amidbildungen mit Polyethyleniminen.

B) Oxoalkohole

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform können die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene einer Umsetzung mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Alkoholgruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden.

Geeignete Hydrierungskatalysatoren sind im allgemeinen Übergangsmetalle wie Cr, Mo, W, Fe, Rh, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, etc., oder deren Mischungen, die zur Erhöhung der Aktivität und Stabilität auf Trägern, wie Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgur, etc., aufgebracht werden können. Zur Erhöhung der katalytischen Aktivität können Fe, Co, und bevorzugt Ni auch in Form der Raney-Katalysatoren als Metallschwamm mit einer sehr großen Oberfläche verwendet werden.

Die Hydrierung der Oxo-Aldehyde aus Stufe iv) erfolgt in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen und erhöhtem Druck. Bevorzugt liegt die Reaktionstemperatur bei etwa 80 bis 150°C und der Druck bei etwa 50 bis 350 bar.

5

Die Alkoholzahl der erhaltenen Polyisobutene mit Hydroxygruppen hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton und Alkoholzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren

10

Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Alkoholzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Alkoholzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

15

Zur Herstellung der beschriebenen Blockcopolymere werden in einem weiteren Schritt die mit Alkoholgruppen funktionalisierten Polyisobutene mit Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid, alkoxyliert.

C) Aminsynthese

20

Nach einer weiteren geeigneten Ausführungsform werden die in Schritt iv) erhaltenen hydroformylierten Polyisobutene zur weiteren Funktionalisierung einer Umsetzung mit Wasserstoff und Ammoniak oder einem primären oder sekundären Amin in Gegenwart eines Aminierungskatalysators unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Amingruppen funktionalisierten Polyisobutens unterzogen.

25

Geeignete Aminierungskatalysatoren sind die zuvor in Stufe B) beschriebenen Hydrierungskatalysatoren, bevorzugt Kupfer, Cobalt oder Nickel, die in Form der Raney-Metalle oder auf einem Träger eingesetzt werden können. Weiter eignen sich auch Platinkatalysatoren.

30

Bei der Aminierung mit Ammoniak werden aminierte Polyisobutene mit primären Aminofunktionen erhalten. Zur Aminierung geeignete primäre und sekundäre Amine sind Verbindungen der allgemeinen Formeln $R-NH_2$ und $RR'NH$, worin R und R' unabhängig voneinander beispielsweise für C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, C_7 - C_{20} -Arylalkyl, C_7 - C_{20} -

35

Alkylaryl oder Cycloalkyl stehen.

40

Die Aminzahl der erhaltenen Polyisobutene mit Aminofunktion hängt vom zahlenmittleren Molekulargewicht M_n ab. Vorzugsweise weisen Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 10000 Dalton Aminzahlen von 2 bis 5,6 mg KOH/g, insbesondere 3,6 bis 5,6 mg KOH/g auf. Produkte mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 40000 Dalton weisen Aminzahlen von 0,5 bis 1,4 mg KOH/g, insbesondere

re 0,9 bis 1,4 mg KOH/g auf. Die Aminzahlen für Produkte mit anderen Molekulargewichten lassen sich durch Inter- oder Extrapolation bestimmen.

- 5 Zur Herstellung der beschriebenen Blockcopolymere werden in einem weiteren Schritt die mit Aminogruppen funktionalisierten Polyisobutene mit Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid, alkoxyliert.

v) Herstellung von Phosphonsäurederivaten

- 10 Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten einer Umsetzung mit PX_5 ($X = Cl, Br, I$) unter Erhalt eines mit einer Phosphonsäurehalogenid-Gruppe funktionalisierten Polyisobutens unterzogen werden. Zur weiteren Funktionalisierung wird das derivatisierte Polyisobuten einer Folgereaktion unterzogen, die ausgewählt ist unter:
- 15 a) Umsetzung mit wenigstens einem genannten Alkylenoxid unter Erhalt eines mit Phosphonester-Gruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 20 b) Hydrolyse unter Erhalt eines mit Phosphonsäure-Gruppen funktionalisierten Polyisobutens, wobei die Phosphonsäure-Gruppen wie unter a) mit Alkylenoxiden umgesetzt werden,
- 25 c) Umsetzung mit wenigstens einem Amin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Phosphonamid-Gruppen funktionalisierten Polyisobutens, das in einer weiteren Reaktion mit genannten Alkylenoxiden umgesetzt wird,
- d) Umsetzung mit wenigstens einem Alkohol unter Erhalt eines mit Phosphonester-Gruppen funktionalisierten Polyisobutens, das in einer weiteren Reaktion mit genannten Alkylenoxiden umgesetzt wird,
- 30 e) Umsetzung mit wenigstens einem Polyethylenamin unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 35 f) Umsetzung mit wenigstens einem Polyalkylenoxid, welches mindestens eine Hydroxy-Gruppe besitzt, unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Phosphonester-Gruppen funktionalisierten Polyisobutens,
- 40 g) Umsetzung mit wenigstens einem Polyalkylenoxid, welches mindestens eine Amino-Gruppe besitzt, unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Phosphonamid-Gruppen funktionalisierten Polyisobutens,

h) Umsetzung mit wenigstens einem Polyalkylenoxid, welches mindestens eine Thiogruppe-Gruppe besitzt, unter Erhalt eines wenigstens teilweise mit Phosphonthioester-Gruppen funktionalisierten Polyisobutens,

5 i) sofern nach der Umsetzung der Phosphonsäurehalogenid-Gruppe noch freie Säure-Gruppen vorhanden sind, können diese auch in Salze umgewandelt werden. Als Kationen in Salzen kommen vor allem Alkalimetallkationen, Ammoniumionen sowie Alkylammoniumionen in Frage.

10 Zu c) und d)

Die Phosphonsäurehalogenid-Gruppen können zur weiteren Derivatisierung beispielsweise mit polaren Reaktionspartnern wie Alkoholen, oder Aminen umgesetzt werden. Bevorzugt handelt es sich bei geeigneten polaren Reaktionspartnern um Alkohole ROH
15 oder primäre Amine RNH_2 bzw. sekundäre Amine $RR'NH$, wobei R für einen linearen oder verzweigten gesättigten Kohlenwasserstoffrest steht, der mindestens zwei Substituenten ausgewählt aus der Gruppe OH, SH, NH_2 oder NH_3^+ und gegebenenfalls ein oder mehrere CH(O)-Gruppen trägt und gegebenenfalls nicht benachbarte -O- und/oder -NH- und/oder tertiäre -N- Gruppen aufweist, und R' unabhängig von R dieselbe Bedeutung hat. Hierbei können beide Phosphonsäuregruppen zur Umsetzung
20 kommen oder auch nur eine, während die andere Phosphonsäuregruppe als freie Säuregruppe oder als Salz vorliegt. In einer weiteren Reaktion werden die freien Substituenten (nicht mit Phosphonsäurehalogenid-Gruppe abreagierte Substituenten) durch Alkoxylierung modifiziert, wobei man die beschriebenen Blockcopolymere erhält.

25

Zu e)

Zur Herstellung der beschriebenen Blockcopolymere können die Bernsteinsäureanhydridgruppen mit Polyethylenimininen umgesetzt werden, wobei je nach Reaktionsführung, pro Polyethyleniminkette ein oder mehr Polyisobutenketten verbunden sind. Die
30 Bindung findet über Succinimidgruppen und/oder Succinamidgruppen statt.

Zu g), h) und i)

35 Zur Herstellung der beschriebenen Blockcopolymere werden die Phosphonsäurehalogenid-Gruppen mit Polyalkylenoxiden umgesetzt. Es können Polyalkylenoxide verwendet werden wie zum Beispiel Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, gemischte Copolymere aus EO und PO, Monoalkylpolyethylenoxid (Alkyl = Methyl-, Ethyl-, C_{12} -, C_{18} -, etc.), Monoaminoethylenoxid, Monothioethylenoxid, Diaminoethylenoxid (vgl. JP-A-
40 09272796, PEO-Diamin), etc.. Bei den Umsetzungen der Säure-Gruppen mit diesen Alkylenoxiden handelt es sich um sogenannte polymeranaloge Reaktionen.

vi) Hydroborierung

Zur Funktionalisierung kann man das reaktive Polyisobuten einer Umsetzung mit einem (gegebenenfalls in situ erzeugten) Boran unterziehen, wobei ein hydroxyliertes Polyisobuten erhalten wird.

Geeignete Verfahren zur Hydroborierung sind in J. March, Advanced Organic Chemistry, 4. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, S. 783-789 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Geeignete Hydroborierungsreagenzien sind beispielsweise Diboran, das in der Regel in situ durch Umsetzung von Natriumborhydrid mit BF_3 -Etherat erzeugt wird, Diisamylboran (Bis-[3-methylbut-2-yl]boran), 1,1,2-Trimethylpropylboran, 9-Borbicyclo[3.3.1]nonan, Diisocampheylboran, die durch Hydroborierung der entsprechenden Alkene mit Diboran erhältlich sind, Chlorboran-Dimethylsulfid, Alkyldichlorborane oder $\text{H}_3\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Üblicherweise führt man die Hydroborierung in einem Lösemittel durch. Geeignete Lösemittel für die Hydroborierung sind beispielsweise acyclische Ether wie Diethylether, Methyl-tert.-butylether, Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether, Triethylenglykoldimethylether, cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan sowie Kohlenwasserstoffe wie Hexan oder Toluol oder Gemische davon. Die Reaktionstemperatur wird in der Regel von der Reaktivität des Hydroborierungsmittels bestimmt und liegt normalerweise zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt des Reaktionsgemisches, vorzugsweise im Bereich von 0°C bis 60°C .

Üblicherweise setzt man das Hydroborierungsmittel im Überschuss bezogen auf das Alken ein. Das Boratom addiert sich vorzugsweise an das weniger substituierte und somit sterisch weniger gehinderte Kohlenstoffatom.

Üblicherweise werden die gebildeten Alkylborane nicht isoliert, sondern durch nachfolgende Umsetzung direkt in die Wertprodukte überführt. Eine sehr bedeutsame Umsetzung der Alkylborane ist die Reaktion mit alkalischem Wasserstoffperoxid unter Erhalt eines Alkohols, der vorzugsweise formal der anti-Markovnikov-Hydroxylierung des Alkens entspricht.

Zur Herstellung der beschriebenen Blockcopolymere werden in einem weiteren Schritt die mit Alkoholgruppen funktionalisierten Polyisobutene mit Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid, alkoxyliert.

vii) Umsetzung mit einer SO_3 -Quelle

5 Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten des Weiteren mit einer SO_3 -Quelle umgesetzt werden, wobei ein Polyisobuten mit terminalen Sulfonsäuregruppen gebildet wird.

10 Die mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutene können durch Umsetzung der reaktiven Polyisobutene mit einer SO_3 -Quelle hergestellt werden. Geeignete SO_3 -Quellen sind eine Mischung aus Schwefeltrioxid und Luft, Schwefeltrioxid-Hydrate, Schwefeltrioxidaminkomplexe, Schwefeltrioxidetherkomplexe, Schwefeltrioxidphosphatkomplexe, Oleum, Acetylsulfat, eine Mischung von Schwefeltrioxid und Essigsäureanhydrid, Sulfaminsäure, Alkylsulfate oder Chlorsulfonsäuren. Die Reaktion kann
15 entweder in Substanz oder in einem beliebigen inerten wasserfreien Lösungsmittel erfolgen. Geeignete Reaktionstemperaturen liegen im Bereich von -30°C bis $+200^\circ\text{C}$ und sind von dem eingesetzten Sulfonierungsreagenz abhängig. Beispielsweise erfolgt eine Sulfonierung mit Acetylsulfat bei niedrigen Temperaturen und erhöhte Temperaturen sollten vermieden werden, da sonst eine Zersetzung des Produktes eintreten kann. Das Sulfonierungsreagenz wird im Allgemeinen in einem Molverhältnis zu Polyisobuten von 1:1 bis 2:1 eingesetzt. Bevorzugt wird Acetylsulfat oder eine Mischung von Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid, wobei Acetylsulfat in situ gebildet wird, eingesetzt,
20 wobei direkt das mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierte Polyisobuten gebildet wird. Andere der genannten Sulfonierungsreagenzien, z. B. die Mischung aus Schwefeltrioxid und Sauerstoff, können zunächst ein intermediäres Sulton bilden, das zur gewünschten Sulfonsäure hydrolysiert werden muss. Ein Verfahren zur Herstellung von mit Sulfonsäuregruppen funktionalisierten Polyisobutenen ist beispielsweise in
25 WO 01/70830 offenbart.

30 Wie unter v) für die Phosphonsäurehalogenid-Gruppen beschrieben, können auch die mit Sulfonsäure-Gruppen funktionalisierten Polyisobutene mit Alkylenoxiden, Polyalkylenoxiden oder Polyethylenimininen zu den Blockcopolymeren umgesetzt werden.

Sind nach der Funktionalisierung noch freie Säure-Gruppen vorhanden, können diese noch in die Salz-Form überführt werden. Als Kationen in Salzen kommen vor allem Alkalimetallkationen, Ammonium-ionen sowie Alkylammoniumionen in Frage.

35

viii) Funktionalisierung mit Aminogruppen

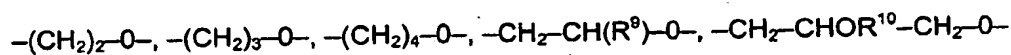
40 Zur Funktionalisierung kann das reaktive Polyisobuten mit Stickoxiden umgesetzt werden, wobei nach anschließender Hydrierung Polyisobutene mit terminalen Aminogruppen erhalten werden.

- Geeignete Stickoxide sind z. B. NO, NO₂, N₂O₃, N₂O₄, Mischungen dieser Stickoxide untereinander und Mischungen dieser Stickoxide mit Sauerstoff. Besonders bevorzugt sind Mischungen von NO oder NO₂ mit Sauerstoff. Des Weiteren können die Stickoxide zusätzlich Inertgase, z. B. Stickstoff, enthalten. Die Umsetzung der Polyisobutene mit den Stickoxiden erfolgt im Allgemeinen bei einer Temperatur von -30 bis +150°C in einem inerten organischen Lösungsmittel. Die erhaltenen Produkte werden anschließend hydriert, bevorzugt durch katalytische Hydrierung mit Wasserstoff in Anwesenheit von Hydrierkatalysatoren. Die Hydrierung wird im Allgemeinen in einem Temperaturbereich von 20 bis 250°C durchgeführt, in Abhängigkeit von dem eingesetzten Reduktionssystem. Der Hydrierdruck beträgt in der katalytischen Hydrierung im Allgemeinen 1 bar bis 300 bar. Ein Verfahren zur Herstellung von mit Aminogruppen terminierten Polymerisaten ist z. B. in WO 97/03946 offenbart.
- Zur Herstellung der beschriebenen Blockcopolymere werden in einem weiteren Schritt die mit Aminogruppen funktionalisierten Polyisobutene mit Alkylenoxiden, bevorzugt Ethylenoxid, alkoxyliert.
- Die Blockcopolymere bestehen aus mindestens einer hydrophoben Einheit A, gebildet aus reaktiven Polyisobutenen mit mindestens einer polaren funktionellen Gruppe als Ankergruppe und mindestens einer hydrophilen Einheit B, gebildet aus einem Polyalkylenoxid. Zur Einführung der hydrophilen Einheit B werden die funktionalisierten Polyisobutene je nach Art ihrer polaren Gruppe(n) wie oben beschrieben entweder mit Alkylenoxiden oder in einer polymeranalogen Reaktion mit Polyalkylenoxiden umgesetzt.
- Bevorzugt werden die beschriebenen Blockcopolymere aus einer hydrophoben Einheit A, gebildet aus reaktiven Polyisobutenen mit mindestens einer funktionellen Gruppe, in einer polymeranalogen Reaktion mit einer hydrophilen Einheit B, gebildet aus einem Polyalkylenoxid, hergestellt.
- Für eine polymeranaloge Reaktion sind folgende funktionelle Gruppen am reaktiven Polyisobuten bevorzugt: Säure-, Säurehalogenid- oder Säureanhydrid-Gruppen (Carbonsäure-, Carbonsäureanhydrid, Phosphorsäure-, Phosphorsäurehalogenid, Phosphorsäure-, Phosphorsäurehalogenid-, Schwefelsäure-Gruppen), besonders bevorzugt werden mit Carbonsäureanhydrid-Gruppen funktionalisierte Polyisobutene, ganz besonders bevorzugt mit Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen funktionalisierte Polyisobutene verwendet.
- Als hydrophile Einheit B können sowohl Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid als auch weitere Alkylenoxiden verwendet werden. Als weitere Alkylenoxide können nachfolgende reine Alkylenoxide oder auch Mischungen dienen: 1-Butenoxid, 2,3-Butenoxid, 2-Methyl-1,2-propenoxid (Isobutenoxid), 1-Pentenoxid, 2,3-Pentenoxid, 2-Methyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-butenoxid, 2,3-

Hexenoxid, 3,4-Hexenoxid, 2-Methyl-1,2-pentenoxid, 2-Ethyl-1,2-butenoxid, 3-Methyl-1,2-Pentenoxid, Decenoxid, 4-Methyl-1,2-pentenoxid, Styroloxid oder Mischung aus Oxiden, die aus technisch verfügbaren Raffinatströmen gebildet sind. Daneben können auch Polyglycerin und Poly-THF eingesetzt werden.

5

Je nach Art der Monomerbausteine enthalten die Polyalkylenoxide folgende Struktureinheiten:



10

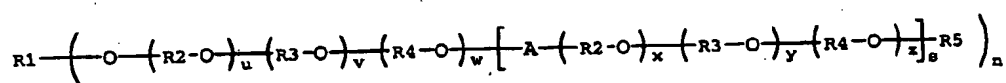
mit R^9 C_1-C_{24} -Alkyl;

R^{10} Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^9-C(=O)-$, $R^9-NH-C(=O)-$.

15

Dabei kann es sich bei den Struktureinheiten sowohl um Homopolymere als auch um statistische Copolymere, Gradienten-Copolymere, alternierende oder Blockcopolymere handeln.

Bevorzugt werden als hydrophile Einheit B Verbindungen der folgenden Formel (II) eingesetzt

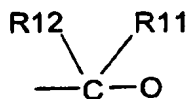


20

(II)

in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

- 25 R^1 : Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$, Polyalkoholrest;
 R^5 : Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$;
 R^2 bis R^4 : $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(R^9)-$, $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$;
 R^9 : C_1-C_{24} -Alkyl;
 R^7 : Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, $R^6-C(=O)-$, $R^6-NH-C(=O)-$;
 30 A : $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-D-C(=O)-O-$, $-CH_2-CH(-OH)-D-CH(-OH)-CH_2-O-$,
 $-C(=O)-NH-D-NH-C(=O)-O-$;



- 35 D : $-(CH_2)_r-$, Arylen, ggf. substituiert;
 R^{11}, R^{12} : Wasserstoff, C_1-C_{24} -Alkyl, C_1-C_{24} -Hydroxyalkyl, Benzyl oder Phenyl;
 n : 1 wenn R^1 kein Polyalkoholrest ist oder

n: 1 bis 500 wenn R¹ ein Polyalkoholrest ist
 s = 0 bis 1000; t = 1 bis 12; u = 1 bis 2000; v = 0 bis 2000; w = 0 bis 2000;
 x = 0 bis 2000; y = 0 bis 2000; z = 0 bis 2000.

- 5 Als Alkylreste für R⁶ und R¹¹ und R¹² seien verzweigte oder unverzweigte C₁-C₂₄-Alkylketten, bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl-, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder n-Eicosyl genannt.

Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien verzweigte oder unverzweigte C₁-C₁₂-, besonders bevorzugt C₁-C₆-Alkylketten genannt.

- 20 Bevorzugt sind Polyalkylenoxide, die aus sich wiederholenden Alkylenoxideinheiten aufgebaut sind, wie aus Ethylenoxid- oder Ethylenoxid-/Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt mit einem Anteil von 0 bis 50 % Propylenoxid-, besonders bevorzugt mit einem Anteil von 0 bis 20 % Propylenoxideinheiten. Hierbei kann es sich um ein statistisches Copolymer, ein Gradienten-Copolymer, ein alternierendes oder ein Blockcopolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid handeln. Ganz besonders bevorzugt als Polyalkylenoxid ist Polyethylenoxid.

- 30 Das Molekulargewicht der Polyalkylenoxide liegt im Bereich von 200 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 200 bis 50000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 30000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 15000.

- 35 Neben Polyalkylenoxiden wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, gemischten Copolymeren aus EO und PO, können zum Beispiel auch Monoalkylpolyethylenoxid (Alkyl = C₁ - C₂₄), Monoesterpolyethylenoxid (Ester = R-C(=O)-, mit R = C₁ - C₂₄), Monoaminoethylenoxid, Monothioethylenoxid, Diaminoethylenoxid (vgl. JP-A-09272796, PEO-Diamin), etc. verwendet werden.

- 40 Neben geradkettigen können auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate als hydrophile Einheit B verwendet werden. Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an Polyalkoholresten, z.B. an Pentaerythrit, Glycerin oder an Zuckeralkoholen wie D-Sorbit und D-Mannit aber auch an Polysaccharide wie Cellulose und Stärke, Ethylenoxid und gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder

Butylenoxide anlagert. Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch verteilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.

Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen oder a-
5 romatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure mit Molmassen von 1500 bis 25000, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 743 962, als polyetherhaltige Verbindung zu verwenden. Des weiteren können auch Polycarbonate durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Phosgen oder Carbonaten wie
10 z.B. Diphenylcarbonat, sowie Polyurethane durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit aliphatischen und aromatischen Diisocyanaten verwendet werden.

Des weiteren können als Polyalkylenoxide auch Homo- und Copolymerisate aus polyalkylenoxidhaltigen ethylenisch ungesättigten Monomeren wie beispielsweise Polyalkylenoxid(meth)acrylate, Polyalkylenoxidvinylether, Polyalkylenoxid(meth)acrylamide,
15 Polyalkylenoxidallyamide oder Polyalkylenoxidvinylamide verwendet werden. Selbstverständlich können auch Copolymerisate solcher Monomere mit anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren eingesetzt werden.

Als hydrophile Einheit B können aber auch Umsetzungsprodukte von Polyethyleniminen mit Alkylenoxiden eingesetzt werden. Als Alkylenoxide werden in diesem Fall bevorzugt Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Mischungen aus diesen, besonders bevorzugt Ethylenoxid verwendet. Als Polyethylenimine können Polymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 300 bis 20000, bevorzugt 500 bis 10000, ganz
20 besonders bevorzugt 500 bis 5000, eingesetzt werden. Das Gewichtsverhältnis zwischen eingesetztem Alkylenoxid und Polyethylenimin liegt im Bereich von 100 : 1 bis 0,1 : 1, bevorzugt im Bereich 50 : 1 bis 0,5 : 1, ganz besonders bevorzugt im Bereich 20 : 1 bis 0,5 : 1.

Zur Herstellung der Polyalkylenoxide werden Alkoxylierungskatalysatoren verwendet.
30 Als Alkoxylierungskatalysatoren können Basen eingesetzt werden, beispielsweise Alkalihydroxide oder Alkalialkoholate jedoch auch Lewis-Säuren, beispielsweise BF_3 , SbCl_5 , $\text{SnCl}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BF}_3 \times \text{H}_3\text{BO}_4$, oder BF_3 -Dietherat. Besonders geeignete Alkoxylierungskatalysatoren sind Doppelhydroxid-Tone wie Hydrotalkit, die insbesondere mit Additiven modifiziert sein können, wie in DE-A 43 25 237 beschrieben.

35 Je nach Wahl des Alkoxylierungskatalysators resultieren jeweils spezifische Eigenschaften der Alkoxylate, insbesondere bezüglich der Verteilung des Alkoxyierungsgrades. So werden bei Verwendung der letztgenannten Doppelhydroxid-Tone Alkoxylierungsprodukte mit einer engen Molekulargewichtsverteilung bzw. Homologenverteilung
40 erhalten, die für den Einsatz in den erfindungsgemäßen Blockcopolymeren besonders geeignet sind.

Die vorstehend beschriebenen vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere bezüglich des Alkoxyierungsgrades, werden auch durch Einsatz von Doppelmetallcyanid (DMC)-Verbindungen erreicht, wie sie beispielsweise in DE-A 102 43 361 als Alkoxyierungskatalysatoren beschrieben sind.

5

Geeignet sind außerdem Stabilisatoren auf Basis von amphiphilen Blockcopolymeren bestehend aus mindestens einer hydrophoben Einheit A, gebildet aus reaktiven Polyisobutenen mit mindestens einer polaren funktionellen Gruppe als Ankergruppe und mindestens einer hydrophilen Einheit B, gebildet aus einem Polyalkylenoxid. Zur Einführung der hydrophilen Einheit B werden die funktionalisierten Polyisobutene je nach

10

Art ihrer polaren Gruppe(n) wie beschrieben entweder mit Alkylenoxiden oder in einer polymeranalogen Reaktion mit Polyalkylenoxiden umgesetzt.

15

Bevorzugt werden die beschriebenen Blockcopolymere aus einer hydrophoben Einheit A, gebildet aus reaktiven Polyisobutenen mit mindestens einer funktionellen Gruppe, in einer polymeranalogen Reaktion mit einer hydrophilen Einheit B, gebildet aus einem Polyalkylenoxid, hergestellt.

20

Werden die hydrophilen Einheiten (B) durch eine Reaktion von ein oder mehreren funktionalisierten Polyisobutenen mit Alkylenoxiden hergestellt, so wird der hydrophile Block des beschriebenen Blockcopolymers erst während der Reaktion gebildet. Bei den beschriebenen polymeranalogen Reaktionen von ein oder mehreren funktionalisierten Polyisobutenen mit Polyalkylenoxiden kommen dagegen vorgebildete hydrophile Blöcke (B) zum Einsatz. Unabhängig von der Art der Herstellung, gelten für die

25

hydrophilen Einheiten (B) die gleichen beschriebenen Zusammensetzungen.

Als Stabilisatoren werden erfindungsgemäß bevorzugt Triblockcopolymere mit A-B-A-Struktur eingesetzt.

30

Weitere bevorzugte Strukturen des Stabilisators sind entweder allgemein A_pB_q mit p und q unabhängig voneinander von 1 bis 8 als lineare oder verzweigte Strukturen oder Kammstrukturen, die beispielsweise bei Verwendung von Polyalkoholen wie Polyvinylalkohol, Zuckeralkoholen oder Stärke als Starter für eine Reaktion mit Alkylenoxiden verwendet werden und somit einen kammartigen hydrophilen Polyetherol-Block (B) bilden. Beispiele für lineare und verzweigte Strukturen der Blockcopolymeren sind AB, AB₂, A₂B, BAB, AB₃, AB₅, B₄A und B₅A.

35

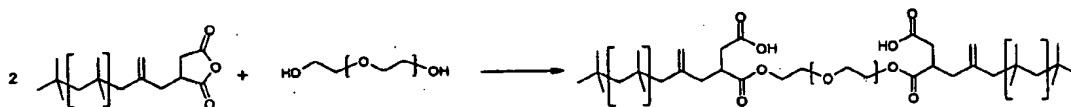
Bevorzugt sind Diblockcopolymere AB und Triblockcopolymere ABA, besonders bevorzugt Triblockcopolymere ABA aufgebaut aus mit Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen funktionalisiertem Polyisobuten (PIBSA) als hydrophober Block A und aus Polyethylenoxid als hydrophiler Block B.

40

Bei der Synthese von Tri-Blockcopolymerisaten der Struktur A-B-A geht man vorzugsweise von einem Bernsteinsäureanhydrid aus, das einen Polyisobutylenblock kovalent gebunden enthält, d.h. von Polyisobutensuccinanhydrid (PIBSA). Es handelt sich hierbei um den Block A, der über eine kovalente C-C-Bindung an Bernsteinsäureanhydrid gebunden ist. Bernsteinsäureanhydrid übernimmt dabei die Funktion eines Linkers, der die Blöcke A und B miteinander verknüpft. PIBSA wird in einer polymeranalogen Reaktion mit Polyethylenoxiden zu den Halbestern umgesetzt. Die Umsetzung von PIBSA mit Polyalkylenglykolen besteht somit in einer Veresterung.

- 10 Der Polyisobuten-Block besitzt z.B. eine mittlere Molmasse von M_n von 200 bis 50 000, vorzugsweise von $M_n = 200$ bis 20 000, besonders bevorzugt von $M_n = 450$ bis 5 000.

ABA-Blockcopolymere werden hergestellt, in dem man beispielsweise zwei Äquivalente PIBSA mit einem Äquivalent eines Polyalkylenglykols umsetzt. Als Beispiel dient die Umsetzung von PIBSA und einem Polyethylenglykol:



- 20 Das Molekulargewicht der Polyethylenoxide liegt im Bereich von 200 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 200 bis 50 000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 30 000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 15 000.

Je nach Anwendung, wird ein bestimmtes Verhältnis zwischen hydrophoben PIB-Block und hydrophilen Polyalkylenoxiblock gewählt. Eine weitere Möglichkeit der Steuerung der erwünschten Wirkung besteht im Einsatz von Diblock- oder Triblockcopolymeren oder anderen Blockstrukturen. In einzelnen Fällen ist eine Mischung von den hier beschriebenen Copolymeren von Vorteil. Mischungsvarianten können sein variabler hydrophober Block, variabler hydrophiler Block, variable Struktur (AB oder ABA oder A_pB_q mit p und q unabhängig voneinander von 1 bis 8 oder Kammstrukturen). Die Blockcopolymerisate sind in den wässrigen Dispersionen beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 70. Vorzugsweise enthalten die wässrigen Dispersionen 0,5 bis 20 Gew.-% eines amphiphilen Polymers mit einer Struktur des Typs AB oder ABA oder eines weiteren, genannten Typs enthalten.

- 35 Bevorzugt sind Diblockcopolymere AB und Triblockcopolymere ABA, besonders bevorzugt Triblockcopolymere ABA aufgebaut aus mit Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen funktionalisiertem Polyisobuten (PIBSA) als hydrophober Block A und aus Polyethylenoxid als hydrophiler Block B.

Beispiele für die erfindungsgemäß in den wässrigen Polymerdispersionen enthaltenen Stabilisatoren sind Blockcopolymere aufgebaut aus mindestens einem hydrophoben Block A bestehend aus Polyisobuten und mindestens einem hydrophilen Block B bestehend aus Polyalkylenoxid. Die Struktur der Stabilisatoren kann dabei allgemein mit

5 A_pB_q (mit p und q unabhängig voneinander von 1 bis 8) beschrieben werden. Es können auch Stabilisatoren mit Kammstruktur verwendet werden, wobei

A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50000,

10 und

B für einen Polyalkylenoxidblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50000 stehen.

15 Bevorzugt sind wässrige Polymerdispersionen, die als Stabilisator Triblockcopolymere aufgebaut aus mit Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen funktionalisiertem Polyisobuten (PIBSA) als hydrophober Block A und aus Polyethylenoxid (PEO) als hydrophiler Block B der Struktur A-B-A enthalten, wobei

20 A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 20000, und

B für einen Polyalkylenoxidblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 500 bis 30

25 000 stehen.

Besonders bevorzugt sind wässrige Polymerdispersionen, die Triblockcopolymere aufgebaut aus mit Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen funktionalisiertem Polyisobuten (PIBSA) als hydrophober Block A und aus Polyethylenoxid (PEO) als hydrophiler Block B

30 der Struktur A-B-A enthalten, wobei

A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 450 bis 5000,

und

35 B für einen Polyalkylenoxidblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 800 bis 15000 stehen.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Polymerdispersionen werden durch Polymerisieren

40 von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren und Stabilisatoren nach Art einer Emulsionspolymerisation hergestellt, wobei man als Stabilisator Blockcopolymere aufge-

baut aus mindestens einem hydrophoben Block A bestehend aus Polyisobuten und mindestens einem hydrophilen Block B bestehend aus Polyalkylenoxid einsetzt. Die Struktur der Stabilisatoren kann dabei allgemein mit A_pB_q (mit p und q unabhängig voneinander von 1 bis 8) beschrieben werden. Es können auch Stabilisatoren mit

5 Kammstruktur verwendet werden, wobei

A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50000,

10 und

B für einen Polyalkylenoxidblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50000 stehen.

15 stehen. Die amphiphilen Blockcopolymeren werden dabei vor, während oder nach der Polymerisation als Stabilisator eingesetzt. Vorzugsweise verwendet man bei der Herstellung der wässrigen Polymerdispersionen als Stabilisator Triblockcopolymere aufgebaut aus mit Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen funktionalisiertem Polyisobuten (PIBSA) als hydrophober Block A und aus Polyethylenoxid (PEO) als hydrophiler Block B der

20 Struktur A-B-A, wobei

A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 20000,

und

25

B für einen Polyalkylenoxidblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 500 bis 30000 stehen.

In der besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens

30 setzt man als Stabilisator vor oder während der Polymerisation Triblockcopolymere aufgebaut aus mit Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen funktionalisiertem Polyisobuten (PIBSA) als hydrophober Block A und aus Polyethylenoxid (PEO) als hydrophiler Block B der Struktur A-B-A ein, wobei

35 A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 450 bis 5000,

und

B für einen Polyalkylenoxidblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 800 bis

40 15000 stehen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der wässrigen Polymerdispersionen als Assoziativverdicker für wässrige Medien, insbesondere als Assoziativverdicker für Papierstreichmassen, bei der Textilherstellung, als Verdickungsmittel für Textildruckpasten, im Pharma- und Kosmetikbereich, für Anstrichfarben für Wasch- und Reinigungsmittel, in Nahrungsmitteln und als Ölfeldchemikalie.

Die amphiphilen Blockcopolymeren können entweder zusammen mit der Polymerdispersion, die beispielsweise in Gegenwart eines Blockcopolymeren hergestellt worden ist, oder der Papierstreichmasse während des Mischens der Bestandteile zugesetzt werden. Wesentliche Bestandteile von Papierstreichmassen sind in Wasser dispergierte Pigmente wie Kaolin, Ton, Calciumcarbonat, Kreide, Titandioxid oder Calciumsulfat, Bindemittel wie Polymerdispersionen z.B. wässrige Dispersionen auf Basis von Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Styrol-Acrylat-Copolymerisaten, Styrol-Buradien-Copolymerisaten oder Vinylacetat enthaltenden Polymerdispersionen, und Verdickungsmittel. Der Gehalt an Pigmenten in der Papierstreichmasse beträgt z.B. 45 bis 95 Gew.-%, der Bindemittelgehalt liegt beispielsweise bei 55 bis 3 Gew.-% und der Gehalt an erfindungsgemäß zu verwendendem Assoziativverdicker bei 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%.

Der Einsatz der erfindungsgemäß zu verwendenden Polymerdispersionen ist gegenüber dem Einsatz herkömmlicher Verdicker mit folgenden Vorteilen verbunden:

- (i) Verbesserung der Wasserretention bzw des Wasserrückhaltevermögen,
- (ii) extrem hohe Scherverdünnung der mit den amphiphilen Blockcopolymeren verdickten wässrigen Mischung bei Scherraten von 10.000 1/sec bis 10 Million 1/sec und
- (iii) Vermeidung der Nachverdickung einer gelagerten Lösung bzw. Dispersion, wie es bei den Assoziativverdickern gemäß dem bisherigen Stand der Technik üblich ist.

Besonders bei den Triblockcopolymeren A-B-A aufgebaut aus PIBSA und PEO wirken die hydrophoben polymeren Blöcke als Assoziativ-Komponente, die zu einem physikalischen Netzwerk durch die hydrophob-hydrophob-Wechselwirkung führt und damit die Verdickung verursacht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von amphiphilen Blockcopolymeren als alleiniger Stabilisator bei der Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren. Geeignete amphiphile Polymere sind aufgebaut aus mindestens einem hydrophoben Block A bestehend aus Polyisobuten und mindestens einem hydrophilen Block B bestehend aus Polyalkylenoxid oder Mischungen dieser amphiphilen Polymere, wobei die Stabilisatoren mindestens eine der Strukturen

A_pB_q aufweisen, worin p und q unabhängig voneinander von 1 bis 8 bedeuten und wobei

A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50000,
5 und

B für einen Polyalkylenoxiddblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50
10 000 stehen.

Als ethylenisch ungesättigte Monomere kommen alle für die Herstellung von Polymerdispersionen und Polymerlösungen bekannten Monomeren in Betracht, z.B. Acrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen, Methacrylsäureester von einwertigen Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen, Vinylester, insbesondere Vinylacetat und
15 Vinylpropionat, α -Olefine wie Ethylen, Propylen, Butene, Diisobutylen und Decen, Styrol, Methylstyrol, Butadien, Acrylnitril, Methacrylnitril und ethylenisch ungesättigte Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidomethylpropansulfonsäure und Styrolsulfonsäure. Für die Herstellung von Bindemitteln für Papiersreichmassen geht man vorzugsweise
20 von Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Styrol, Butadien, Acrylsäure und/oder Methacrylsäure als Monomeren aus. Die wichtigsten Bindemittel sind beispielsweise wässrige Dispersionen auf Basis von Copolymerisaten aus Acrylsäureethylester und Acrylsäurebutylester sowie Copolymerisate aus Butadien und Styrol. Für die Herstellung von Verdickungsmitteln für Papierstreichmassen setzt man beispielsweise ethylenisch ungesättigte C_3 - bis C_5 -Carbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure und/oder Me-
25 thacrylsäure sowie Ester dieser Säuren mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen im Molekül ein, z.B. stellt man wässrige Dispersionen her, die mindestens 20 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und bis zu 80 Gew.-% Ethylacrylat einpolymerisiert enthalten. Die Monomeren werden entweder allein oder in Mischung untereinander in wässrigem Medium in Gegenwart von üblichen Polymerisationsinitiatoren
30 und üblichen Emulgatoren bzw. in der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in Gegenwart der beschriebenen Triblockcopolymerisate (aus PIBSA und PEO) polymerisiert. Wie bereits eingangs erwähnt, sind Dispersionen, die herkömmliche Emulgatoren enthalten, handelsübliche Produkte.

35 Bei Einsatz der amphiphilen Blockcopolymeren – entweder bei der Herstellung der wässrigen Polymerdispersionen oder Zugabe der Triblockcopolymeren zu einer bereits mit anderen Emulgatoren stabilisierten wässrigen Polymerdispersion – erhält man stabile wässrige Polymerdispersionen bzw. Polymeremulsionen. Sie enthalten, bezogen
40 auf Polymer, 0,1 bis 70 Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines amphiphilen Blockcopolymeren. Zur weiteren Modifizierung kann man jedoch diesen Polymerdispersionen herkömmliche Emulgatoren zusetzen.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben sind Gewichtsprozent, sofern aus dem Zusammenhang nichts anderes hervorgeht.

5 Herstellung der Papierstreichfarbe

Die Papierstreichfarbe setzte sich wie folgt zusammen:

- 60,0 Teile eines Al-Silikat-Pigments $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_6$,
10 30,0 Teile eines Magnesium-Silikat-Pigments $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$,
5,0 Teile Acronal® S 201 der BASF, bezogen auf Feststoff, (Acronal® S 201 ist ein Binder auf Basis eines Copolymerisates aus Butylacrylat und Styrol,
1,0 Teil Na-Stearat, und

- 15 zusätzlich die in den folgenden Beispielen angegebenen Mengen an erfindungsgemäß zu verwendendem Verdicker.

Der Feststoffgehalt der Papierstreichfarbe wurde durch Zugabe von Wasser auf 49% und der pH mit Natronlauge auf 9,4 bis 9,6 eingestellt.

20

Herstellung des gestrichenen Papiers

- Als Rohpapier wurde ein holzfreies Streichrohpapier der Firma Scheufelen GmbH +Co.KG, D-73250 Lenningen, mit einem Flächengewicht von 70 g/m^2 verwendet. Der
25 Auftrag der Papierstreichmasse erfolgte einseitig mit 12 g/m^2 Trockenschichtdicke auf einer Laborstreichmaschine mit Blade. Die aufgetragene feuchte Schicht wurde mit IR-Strahlern getrocknet.

Bestimmung der Low-shear-Viskosität

30

Unter Berücksichtigung der Vorschriften nach DIN 51550, DIN 53018, DIN 53019 wurden mit dem Brookfield Viskosimeter Modell DV II bei einer Drehzahl von 100 Umdrehungen pro Minute mit der Spindel Nr. 4 Viskositäten von etwa 1000 mPas gemessen.

- 35 Bestimmung der High-shear-Viskosität

- Mit dem Viskosimeter Rotovisco RV 20 der Firma Gebrüder Haake GmbH, Dieselstr. 4, D-76227 Karlsruhe, wurde die Viskosität der Streichfarbe unter Schergeschwindigkeiten bis 40000 s^{-1} gemessen. Hierzu wurde das Gerät auf 23°C thermostatisiert und die
40 Spindel HS 1 eingesetzt. Die Substanz wurde unter Drehen der Spindel eingefüllt. Unter Standardbedingung, d.h. 1 Minute temperiert ohne Rotordrehung bei 23°C , 2 Minuten unter kontinuierlich steigender Geschwindigkeit bis zum höchsten Schergefälle, 2

Minuten kontinuierlich fallende Geschwindigkeit bis Schergefälle 0, wurde gemessen. Die High-shear Viskosität wurde bei den folgenden Beispielen bei einer Schergeschwindigkeiten von 37000 s^{-1} bestimmt.

5 Bestimmung der Wasserretention nach Gradek

Gemessen wurde die Wasserretention im Druckfiltrationsgerät AA-GWR der Firma Abo Akademi-Gravimetric Water Retention, das von OY Gradek AB, Mariantie 9, SF-02700 Kauniainen, Finnland, bezogen wurde. Als Filter diente eine Polycarbonat-Membran, $5,0 \mu\text{m}$ -Porengröße, 47 mm Durchmesser, 100/Pk der Firma Osmonics Inc., das von Infiltec GmbH, Alte Rheinhäuser Straße 8, D-67346 Speyer/Rhein, bezogen wurde. Als Papier wurde Schwarzband-Filterpapier, aschefrei, 90 mm Durchmesser, von Schleicher & Schuell, Postfach 4, D-3354 Dassel verwendet.

15 Das Gerät wurde an eine Druckluftleitung angeschlossen und ein Druck von 4 bar eingestellt. Fünf zusammengeheftete und gewogene Filter wurden auf die Gummiplatte gelegt, wobei darauf zu achten ist, dass nach der Messung der 5. Filter noch trocken ist. Falls nicht ist auf 8 bzw. 10 zu erhöhen. Es folgt mit leichtem Überstand eine Polycarbonatmembrane sowie der Metallzylinder mit der Gummidichtung nach oben. Der Verschlussstopfen wurde mit dem Hebel geschlossen. Durch herausziehen des Druckeinstellungsknopfes wurde ein Druck von 0,5 bar eingestellt. Ca. 5 ml Streichfarbe wurde in den Metallzylinder geben. Für 60 Sekunden wurden 0,5 bar Druck aufgelegt. Die nassen Filterpapiere wurden erneut gewogen. Die Feuchtigkeitsaufnahme wurde mit 1250 multipliziert. Das Ergebnis ist die abgegebene Menge Wasser in g/m^2 .

25

Verdicker 1 - Herstellung des Triblockcopolymeren 550/1500/550:

Umsetzung von PIBSA₅₅₀ (Molmasse M_n 550, Verseifungszahl, VZ = 162 mg/gKOH) mit Pluriol® E1500 (Polyethylenoxid, $M_n \approx 1500$)

30

In einem 4 l Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflusskühler und Stickstoffhahn wurden 693 g PIBSA ($M_n = 684$; Dispersitätsindex DP = 1,7) und 750 g Pluriol® E1500 vorgelegt. Während des Aufheizens auf 80°C wurde 3x evakuiert und mit N_2 belüftet. Das Reaktionsgemisch wurde auf 130°C geheizt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach ließ man das Produkt auf Raumtemperatur abkühlen. Folgende Spektren wurden aufgenommen:

35

IR-Spektrum (KBr) in cm^{-1} :

40 OH-Valenzschwingung bei 3308; C-H Valenzschwingung bei 2953, 2893, 2746; C=O-Valenzschwingung bei 1735; C=C-Valenzschwingung bei 1639; weitere Schwingungen des PIB-Gerüsts: 1471, 1390, 1366, 1233; Etherschwingung des Pluriols bei 1111.

1-H-NMR-Spektrum (CDCl_3 , 500 MHz, TMS, Raumtemperatur) in ppm:
4,9 – 4,7 (C=C von PIBSA); 4,3 – 4,1 (C(O)-O-CH₂-CH₂-); 3,8 – 3,5 (O-CH₂-CH₂-O, PEO-Kette); 3,4 (O-CH₃); 3,1 – 2,9; 2,8 – 2,4; 2,3 – 2,1; 2,1 – 0,8 (Methylen und Methin der PIB-Kette)

5

Verdicker 2 - Herstellung des Triblockcopolymeren 550/6000/550:

Umsetzung von PIBSA₅₅₀ (Verseifungszahl, VZ = 162 mg/gKOH) mit Pluriol® E6000 (Polyethylenoxid, $M_n \approx 6000$)

10

In einem 4 l Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflusskühler und Stickstoffhahn wurden 346 g PIBSA ($M_n = 684$; DP = 1,7) und 1500 g Pluriol® E6000 vorgelegt. Während des Aufheizens auf 80 °C wurde 3x evakuiert und mit N₂ belüftet. Die Mischung wurde anschließend auf 130 °C geheizt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach ließ man das Produkt auf Raumtemperatur abkühlen und untersuchte es spektroskopisch:

15

IR-Spektrum (KBr) in cm⁻¹:

OH-Valenzschwingung bei 3310; C-H Valenzschwingung bei 2952, 2893, 2743; C=O-Valenzschwingung bei 1736; C=C-Valenzschwingung bei 1639; weitere Schwingungen des PIB-Gerüsts: 1470, 1389, 1366, 1235; Etherschwingung des Pluriols bei 1110.

20

1-H-NMR-Spektrum (CDCl_3 , 500 MHz, TMS, Raumtemperatur) in ppm:

Vergleichbar mit dem Beispiel 1, unterschiedliche Intensitäten: 4,9 – 4,7 (C=C von PIBSA); 4,3 – 4,1 (C(O)-O-CH₂-CH₂-); 3,8 – 3,5 (O-CH₂-CH₂-O, PEO-Kette); 3,4 (O-CH₃); 3,1 – 2,9; 2,8 – 2,4; 2,3 – 2,1; 2,1 – 0,8 (Methylen und Methin der PIB-Kette)

25

Verdicker 3 - Herstellung des Triblockcopolymeren 1000/4000/1000:

Umsetzung von PIBSA₁₀₀₀ (Verseifungszahl, VZ = 97 mg/gKOH) mit Pluriol® E4000 (Polyethylenoxid, $M_n \approx 4000$)

30

In einem 4 l Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflusskühler und Stickstoffhahn wurden 578 g PIBSA ($M_n = 1157$; DP = 1,55) und 1000 g Pluriol® E4000 vorgelegt. Während des Aufheizens auf 80 °C wurde 3x evakuiert und mit N₂ belüftet. Die Mischung wurde anschließend auf 130 °C geheizt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach ließ man das Produkt auf Raumtemperatur abkühlen und untersuchte es spektroskopisch.

35

40

IR-Spektrum (KBr) in cm^{-1} :

OH-Valenzschwingung bei 3312; C-H Valenzschwingung bei 2957, 2890, 2744; C=O-Valenzschwingung bei 1730; C=C-Valenzschwingung bei 1640; weitere Schwingungen des PIB-Gerüsts: 1470, 1388, 1365, 1232; Etherschwingung des Pluriols bei 1108.

5

1-H-NMR-Spektrum (CDCl_3 , 500 MHz, TMS, Raumtemperatur) in ppm:

Vergleichbar mit dem Beispiel 1, unterschiedliche Intensitäten: 4,9 – 4,7 (C=C von PIB-SA); 4,3 – 4,1 (C(O)-O-CH₂-CH₂-); 3,8 – 3,5 (O-CH₂-CH₂-O, PEO-Kette); 3,4 (O-CH₃); 3,1 – 2,9; 2,8 – 2,4; 2,3 – 2,1; 2,1 – 0,8 (Methylen und Methin der PIB-Kette)

10

Verdicker 4 - Herstellung des Triblockcopolymeren 550/12000/550:

Umsetzung von PIBSA₅₅₀ (Verseifungszahl, VZ = 162 mg/gKOH) mit Pluriol® E12000 (Polyethylenoxid, $M_n \approx 12000$)

15

In einem 4 l Dreihalskolben mit Innenthermometer, Rückflusskühler und Stickstoffhahn wurden 240 g PIBSA ($M_n = 684$; DP = 1,7) und 2100 g Pluriol® E12000 vorgelegt. Während des Aufheizens auf 80 °C wurde 3x evakuiert und mit N₂ belüftet. Die Mischung wurde anschließend auf 130 °C geheizt und 3 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach ließ man das Produkt auf Raumtemperatur abkühlen und untersuchte es spektroskopisch.

20

IR-Spektrum (KBr) in cm^{-1} :

OH-Valenzschwingung bei 3309; C-H Valenzschwingung bei 2950, 2892, 2744; C=O-Valenzschwingung bei 1738; C=C-Valenzschwingung bei 1640; weitere Schwingungen des PIB-Gerüsts: 1471, 1389, 1367, 1234; Etherschwingung des Pluriols bei 1111.

25

1-H-NMR-Spektrum (CDCl_3 , 500 MHz, TMS, Raumtemperatur) in ppm:

Vergleichbar mit dem Beispiel 1, unterschiedliche Intensitäten: 4,9 – 4,7 (C=C von PIB-SA); 4,3 – 4,1 (C(O)-O-CH₂-CH₂-); 3,8 – 3,5 (O-CH₂-CH₂-O, PEO-Kette); 3,4 (O-CH₃); 3,1 – 2,9; 2,8 – 2,4; 2,3 – 2,1; 2,1 – 0,8 (Methylen und Methin der PIB-Kette)

30

Herstellung einer wässrigen Dispersion von Verdicker 2

(3-Blockcopolymeren 550/6000/550 als Verdicker 2) mit 15 % Feststoffgehalt

35

In einem 4l Vierhalskolben mit Innenthermometer, Rückflusskühler und beheizbarem Tropftrichter wurde eine 15%ige wässrige Dispersion hergestellt. Dazu wurden 448,0 g Verdicker 2 (Triblockcopolymer 550/6000/550) zunächst bei 100 °C aufgeschmolzen. Unter Rühren wurde dann auf 90 °C temperiertes Wasser (2540 g) möglichst rasch zugegeben. Die Mischung wurde danach ca. 3 h bei 90°C gerührt. Anschließend kühlte man sie auf Raumtemperatur ab.

40

Vergleichsbeispiel 1 - Herstellung eines Verdickers unter Verwendung üblicher Stabilisatoren

Die Copolymerisatherstellung erfolgte gemäß der nachstehend beschriebenen Methode. Die resultierende wäßrige Polymerdispersion enthielt die Copolymerisate in deren Säureform.

In einer Rührapparatur, bestehend aus einem 4 Liter Vierhalskolben mit Blattrührer (150 Upm), Rückflußkühler, Innenthermofühler und Dosierstation, wurden als Vorlage 145,0 g entsalztes Wasser (VE-Wasser), 272,0 g einer in Wasser gelösten abgebaute Stärke C*Pur 01998 von Cerestar mit einem Feststoffgehalt von 50 % und 1,511 g Emulgator Dowfax 2A1 gemischt.

Dieser Lösung wurden bei 80 °C ein Anteil von 2,429 g einer 7%igen wässrigen Natriumperoxodisulfat-Lösung zugegeben und die Mischung bei 80 °C während 5 Minuten gerührt. Danach wurden bei 80 °C unter weiterem Rühren die Emulsion bestehend aus 1000,639 g vollständig entsalztes Wasser (VE-Wasser), den Monomeren (263,673 g Methacrylsäure, 40,8 g Acrylsäure und 299,2 g Ethylacrylat, 20,4 g Lutensol AT 25 Methacrylat, 61,2 g Methylmethacrylat), den Emulgatoren (6,044 g Dowfax 2A1 45 %ig in Wasser und 34,0 g Steinapol NLS 15 %ig in Wasser) während 2 Stunden sowie gleichzeitig 24,286 g 7 %ige wässrigen Natriumperoxodisulfat-Lösung und 33,99 g 2 %ige Ascorbinsäure während 2,25 Stunden gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 15 min. bei 80 °C gerührt und danach auf Raumtemperatur gebracht. Bei Raumtemperatur wurden 22,66g einer 3%igen Wasserstoffperoxidlösung und 0,43 g einer 4 %igen Dissolvine E-FE-6 Lösung (Eisen-II-salzlösung) zugegeben und 51g einer 2%igen Ascorbinsäure-Lösung während 1 Stunde gleichmäßig zudosiert. Man erhielt eine wäßrige Polymerdispersion mit 36 % Feststoffgehalt.

Von der derart hergestellten Verdicker-Dispersion wurden die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Gew.-Teile berechnet als Feststoff in die Streichfarbe zugegeben, wie oben beschrieben, und daraus das gestrichene Papier, ebenfalls wie oben beschrieben, hergestellt. Die einzelnen Beispiele und der Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Beispiel 1 - Erfindungsgemäße Verdicker-Dispersion mit Triblockcopolymeren
550/12000/550

Die Copolymerisatherstellung erfolgte gemäß der nachstehend beschriebenen Methode. Die resultierende wäßrige Polymerdispersion, enthielt die Copolymerisate in deren Säureform.

- In einer Rührapparatur, bestehend aus einem 4 Liter Vierhalskolben mit Blattrührer (150 Upm), Rückflußkühler, Innenthermofühler und Dosierstation, wurden als Vorlage folgende Bestandteile eingefüllt: 509,536 g entsalztes Wasser (VE-Wasser), 52,5g Polyvinylalkohol (Mowiol 5/88), 0,175g des Eisenkatalysators Dissolvine E-FE-4%ig,
- 5 350,0 g des Verdickers 4 und dispergierte ihn, analog wie oben für Verdicker 2 beschrieben, auf einen Feststoffgehalt von 5 %. Die Mischung wurde dann auf 60 °C erwärmt, wobei sich der Polyvinylalkohol löste.
- Dieser Lösung wurden bei 60 °C ein Anteil von 7 g einer 2,5%igen Natriumperoxodisulfat zugegeben und die Mischung bei 60 °C während 5 Minuten gerührt. Danach wurden
- 10 bei 60 °C unter weiterem Rühren die Emulsion bestehend aus 572,632 VE-Wasser, den Monomeren (117,857 g Methacrylsäure, 38,5 g Acrylsäure, 196 g Ethylacrylat), dem Emulgator 23,33 g Steinapol NLS (15 %ig) während 2,5 Stunden sowie gleichzeitig 35 g 1 %iger Wasserstoffperoxid und 14 g 1 %ige Ascorbinsäure während 2,75
- 15 Stunden gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 15 min. bei 60 °C gerührt und danach auf Raumtemperatur gebracht. Bei Raumtemperatur wurden 35 g einer 1%igen Wasserstoffperoxidlösung und 70 g einer 1%igen Ascorbinsäure-Lösung während 1 Stunde gleichmäßig zudosiert. Man erhielt eine wäßrige Polymerdispersion mit 21 % Feststoffgehalt. Von der derart hergestellten Verdicker-
- 20 Dispersion wurden die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Gew.-Teile berechnet als Feststoff in die Streichfarbe zugegeben, wie oben beschrieben, und daraus das gestrichene Papier, ebenfalls wie oben beschrieben, hergestellt. Die einzelnen Beispiele und der Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.
- 25 **Beispiel 2 - Erfindungsgemäße Verdicker-Dispersion mit Triblockcopolymeren 550/6000/550**
- Beispiel 1 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man anstelle des Verdickers 4 jetzt den Verdicker 2 einsetzte. Die damit erhaltenen Ergebnisse sind in der
- 30 Tabelle angegeben.
- Beispiel 3 - Erfindungsgemäße Verdicker-Dispersion mit Triblockcopolymeren 550/1500/550**
- 35 Die Copolymerisatherstellung erfolgte gemäß der nachstehend beschriebenen Methode. Die resultierende wäßrige Polymerdispersion enthielt die Copolymerisate in deren Säureform.
- In einer Rührapparatur, bestehend aus einem 4 Liter Vierhalskolben mit Blattrührer
- 40 (150 Upm), Rückflußkühler, Innenthermofühler und Dosierstation, wurden als Vorlage 436,154 g entsalztes Wasser (VE-Wasser), 12,5g Polyvinylalkohol (Mowiol 5/88), 0,125g des Eisenkatalysators Dissolvine E-FE-4%ig und 62,5 g des oben beschriebe-

- nen Verdickers 1 vorgelegt, der zuvor durch Zugabe von Wasser auf einen Feststoffgehalt von 20% dispergiert war. Die Mischung wurde dann auf 60 °C erwärmt, wobei sich der Polyvinylalkohol löste. Dieser Lösung wurden bei 60 °C 3,75 g 1 %iger Wasserstoffperoxid und 5 g 1 %ige Ascorbinsäure zugegeben und die Mischung bei 60 °C während 5 Minuten gerührt. Danach wurden bei 60 °C unter weiterem Rühren die Emulsion bestehend aus 404,036 VE-Wasser, den Monomeren (84,184 g Methacrylsäure, 27,5 g Acrylsäure, 140 g Ethylacrylat), dem Emulgator 8,621 g Alkyl-Bernsteinsäureanhydrid (58 %ig) während 2,5 Stunden sowie gleichzeitig 33,75 g 1 %iger Wasserstoffperoxid und 45 g 1 %ige Ascorbinsäure während 2,75 Stunden gleichmäßig zudosiert. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 15 min. bei 60 °C gerührt und danach auf Raumtemperatur gebracht. Bei Raumtemperatur dosierte man dann 25 g einer 1%igen Wasserstoffperoxidlösung und 50 g einer 1%igen Ascorbinsäure-Lösung während 1 Stunde gleichmäßig zu. Man erhielt eine wäßrige Polymerdispersion mit 21 % Feststoffgehalt. Von der derart hergestellten Verdicker-Dispersion wurden die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Gew.-Teile berechnet als Feststoff in die Streichfarbe zugegeben, wie oben beschrieben, und daraus das gestrichene Papier, ebenfalls wie oben beschrieben, hergestellt. Die einzelnen Beispiele und der Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefasst.
- 20 Beispiel 4 - Erfindungsgemäße Verdicker-Dispersion mit Triblockcopolymeren 1000/4000/1000

Beispiel 3 wurde mit der einzigen Ausnahme wiederholt, dass man den Verdicker 1 jetzt durch den Verdicker 3 ersetzt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle

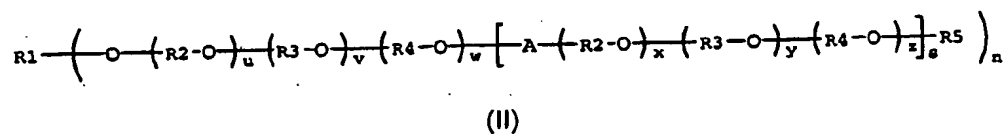
Bewertung der Wasserretention und der Verdickungsleistung

	Vergleich1	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Verdicker in der Streichfarbe (%)	0,5	0,4 550/12000/550	0,5 550/6000/550	0,6 550/1500/550	0,7 1000/4000/1000
Brookfield Viskosität, sofort (mPa*s)	950	950	950	950	950
Brookfield Viskosität, nach 1 h (mPa*s)	1260	950	1000	1040	1150
Wasserretention Gradek (g/m2)	70	60	65	70	60

- Wie der Tabelle zu entnehmen ist, verbessert eine zunehmende Länge des PEO-Blocks die Wasserretention, obwohl sogar weniger der erfindungsgemäßen verdickenden Komponente als im Vergleichsbeispiel erforderlich war. So wurde mit dem Blockcopolymeren 550 PIBSA-12.000 PEO-550 PIBSA (siehe Beispiel 1) eine verbesserte
- 5 Wasserretention erreicht, obwohl weniger Verdicker notwendig war, um die gewünschte Verdickungsleistung von ca. 1000 mPa*s zu erhalten. Die verbesserte Wasserretention ist an dem niedrigeren Gradex-Wert zu erkennen.
- 10 Die Viskosität der Streichfarbe gemessen nach Brookfield ergab mit den erfindungsgemäßen Verdickern (Beispiel 1 und 2) nach 1 Stunde Lagerung keine unerwünschten erhöhten Werte, wie bei den dem bisherigen Stand der Technik entsprechenden Assoziativverdicker aus Vergleichsbeispiel 1.

Patentansprüche

1. Wässrige Polymerdispersionen, die erhältlich sind durch Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren und Stabilisatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder nach der Polymerisation als Stabilisator amphiphile Polymere einsetzt, die eine oder mehrere hydrophobe Einheiten (A) und eine oder mehrere hydrophile Einheiten (B) enthalten, wobei die hydrophoben Einheiten (A) aus einem Polyisobuten-Block gebildet sind, dessen Polyisobuten-Makromoleküle zu mindestens 50 Mol-% terminal angeordnete Doppelbindungen aufweisen.
2. Wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 70 Gew.-% mindestens eines amphiphilen Polymeren enthalten, das eine oder mehrere hydrophobe Einheiten (A) und eine oder mehrere hydrophile Einheiten (B) enthält, wobei die hydrophoben Einheiten (A) aus einem Polyisobuten-Block gebildet sind, dessen Polyisobuten-Makromoleküle zu mindestens 50 Mol-% terminal angeordnete Doppelbindungen aufweisen.
3. Wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Polyisobutenblock aus Polyisobuten-Makromolekülen gebildet ist, wovon wenigstens 60 Mol-%, bevorzugt wenigstens 80 Mol-%, bezogen auf die Gesamtzahl der Polyisobuten-Makromoleküle, terminal angeordnete Doppelbindungen enthalten.
4. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere hydrophile Einheiten (B) aus sich wiederholenden Ethylenoxid- oder Ethylenoxid-/Propylenoxid-Einheiten gebildet sind, wobei der Anteil an Propylenoxid-Einheiten bis zu 50 Gew.-% betragen kann.
5. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere hydrophile Einheiten (B) aus folgender Formel gebildet sind,



wobei die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

- R^1 : Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-, Polyalkoholrest;
 R^5 : Wasserstoff, C_1 - C_{24} -Alkyl, R^6 -C(=O)-, R^6 -NH-C(=O)-;

44

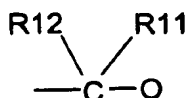
R² bis R⁴: $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2-CH(R^6)-$, $-CH_2-CHOR^7-CH_2-$;

R⁶: C₁-C₂₄-Alkyl;

R⁷: Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, R⁶-C(=O)-, R⁶-NH-C(=O)-;

A: $-C(=O)-O-$, $-C(=O)-D-C(=O)-O-$, $-CH_2-CH(-OH)-D-CH(-OH)-CH_2-O-$,
 $-C(=O)-NH-D-NH-C(=O)-O-$;

5



D: $-(CH_2)_t-$, Arylen, ggf. substituiert;

10

R¹¹, R¹²: Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, C₁-C₂₄-Hydroxyalkyl, Benzyl oder Phenyl;

n: 1 wenn R¹ kein Polyakoholrest ist oder

1 bis 500 wenn R¹ ein Polyakoholrest ist

s = 0 bis 1000; t = 1 bis 12; u = 1 bis 2000; v = 0 bis 2000; w = 0 bis 2000;

x = 0 bis 2000; y = 0 bis 2000; z = 0 bis 2000.

15

6. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere hydrophile Einheiten (B) aus der nachfolgenden Gruppe: Monoaminoethylenoxid, Monothioethylenoxid, Diaminoethylenoxid gebildet sind.

20

7. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den Polyisobutylen-Block unter Einführung von polaren Gruppen funktionalisiert und den funktionalisierten Polyisobuten-Block anschließend gegebenenfalls weiter modifiziert.

25

8. Wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Funktionalisierung des Polyisobuten-Blocks durch eine Umsetzung, die aus der nachfolgenden Aufzählung ausgewählt ist, durchführt:

30

- i) Umsetzung mit aromatischen Hydroxyverbindungen in Gegenwart eines Alkylierungskatalysators unter Erhalt von mit Polyisobutenen alkylierten aromatischen Hydroxyverbindungen,

35

- ii) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einer Peroxi-Verbindung unter Erhalt eines epoxidierten Polyisobutens,

- iii) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einem Alken, das eine mit elektronenziehenden Gruppen substituierte Doppelbindung aufweist (Enophil), in einer En-Reaktion,

40

- iv) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Hydroformylierungskatalysators unter Erhalt eines hydroformylierten Polyisobutens,
- 5 v) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einem Phosphorhalogenid oder einem Phosphoroxychlorid unter Erhalt eines mit Phosphongruppen funktionalisiertem Polyisobutens,
- 10 vi) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einem Boran und anschließender oxidativer Spaltung unter Erhalt eines hydroxylierten Polyisobutens,
- vii) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit einer SO_3 -Quelle, bevorzugt Acetylsulfat oder Oleum unter Erhalt eines Polyisobutens mit terminalen Sulfonsäuregruppen,
- 15 viii) Umsetzung des Polyisobuten-Blocks mit Stickoxiden und anschließende Hydrierung unter Erhalt eines Polyisobutens mit terminalen Aminogruppen.
9. Wässrige Polymerdispersionen nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die amphiphilen Polymere, die eine oder mehrere hydrophobe Einheiten (A) und eine oder mehrere hydrophile Einheiten (B) enthalten, durch Umsetzung von hydrophoben Einheiten (A) aus einem funktionalisiertem Polyisobuten-Block mit Alkylenoxiden oder durch polymeranaloge Reaktion mit ein oder mehreren Polyalkylenoxiden erhältlich sind.
- 20 10. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das amphiphile Polymer eine ABA Struktur aufweist.
- 25 11. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das amphiphile Polymer Strukturen A_pB_q aufweist, worin p und q unabhängig voneinander 1 bis 8 bedeuten.
- 30 12. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 70 Gew.-% Mischungen von amphiphilen Polymeren enthalten.
- 35 13. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 10 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines amphiphilen Polymers mit einer Struktur des Typs A-B-A enthalten.
- 40 14. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,5 bis 20 Gew.-% mindestens eines

amphiphilen Polymers der Struktur A_pB_q enthalten, in der p und q unabhängig voneinander 1 bis 8 bedeuten.

- 5 15. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stabilisator amphiphile Polymere aufgebaut aus mindestens einem hydrophoben Block A bestehend aus Polyisobuten und mindestens einem hydrophilen Block B bestehend aus Polyalkylenoxid oder Mischungen dieser amphiphilen Polymere einsetzt, wobei die Stabilisatoren Strukturen A_pB_q aufweisen, worin p und q unabhängig voneinander von 1 bis 8 bedeuten und wobei
- 10 A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50000,
- 15 und
- B für einen Polyalkylenoxidblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50000 stehen.
- 20 16. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stabilisator Triblockcopolymere der Struktur A-B-A einsetzt, wobei
- 25 A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50000,
- und
- 30 B für einen Polyalkylenoxidblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50000 stehen.
- 35 17. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stabilisator Triblockcopolymere der Struktur A-B-A einsetzt, wobei
- 40 A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 20000,
- und
- B für einen Polyalkylenoxidblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 500 bis 30000 stehen.

18. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stabilisator Triblockcopolymere der Struktur A-B-A einsetzt, wobei
- 5 A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 450 bis 5000,
- und
- 10 B für einen Polyalkylenoxiddblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 800 bis 15000 stehen.
19. Wässrige Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stabilisator Triblockcopolymere aufgebaut aus mit Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen funktionalisiertem Polyisobuten (PIBSA) als hydrophober Block A und aus Polyethylenoxid (PEO) als hydrophiler Block B der Struktur A-B-A einsetzt, wobei
- 15 A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 450 bis 5000,
- und
- 20 B für einen Polyalkylenoxiddblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 800 bis 15000 stehen.
20. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polymerdispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 19 durch Polymerisieren von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wässrigem Medium in Gegenwart von Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren und mindestens einem Stabilisator nach Art einer Emulsionspolymerisation, dadurch gekennzeichnet, daß man vor, während oder nach der Polymerisation als Stabilisator amphiphile Polymere einsetzt, die eine oder mehrere hydrophobe Einheiten (A) und eine oder mehrere hydrophile Einheiten (B) enthalten, wobei die hydrophoben Einheiten (A) aus einem Polyisobuten-Block gebildet sind, dessen Polyisobuten-Makromoleküle zu mindestens 50 Mol-% terminal angeordnete Doppelbindungen aufweisen.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stabilisator amphiphile Polymere aufgebaut aus mindestens einem hydrophoben Block A bestehend aus Polyisobuten und mindestens einem hydrophilen Block B bestehend aus Polyalkylenoxid oder Mischungen dieser amphiphilen Polymere ein-
- 40

setzt, wobei die Stabilisatoren Strukturen A_pB_q aufweisen, worin p und q unabhängig voneinander von 1 bis 8 bedeuten und wobei

- 5 A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50000,
- und
- 10 B für einen Polyalkylenoxiddblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50 000 stehen.
22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stabilisator Triblockcopolymere der Struktur A-B-A einsetzt, wobei
- 15 A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 20000,
- und
- 20 B für einen Polyalkylenoxiddblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 500 bis 30000 stehen.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stabilisator Triblockcopolymere der Struktur A-B-A einsetzt, wobei
- 25 A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 450 bis 5000,
- und
- 30 B für einen Polyalkylenoxiddblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 800 bis 15 000 stehen.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass man als Stabilisator Triblockcopolymere einsetzt, die aufgebaut sind aus mit Bernsteinsäureanhydrid-Gruppen funktionalisiertem Polyisobuten (PIBSA) als hydrophober Block A und aus Polyethylenoxid (PEO) als hydrophiler Block B der Struktur A-B-A, wobei
- 35 A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 450 bis 5000,
- 40 A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 450 bis 5000,

und

B für einen Polyalkylenoxidblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 800 bis 15 000 stehen.

5

25. Verwendung von wässrigen Polymerdispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 19 als Assoziativverdicker für wässrige Medien.

10

26. Verwendung von wässrigen Polymerdispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 19 in Papierstreichmassen, bei der Textilherstellung, als Verdickungsmittel für Textildruckpasten, im Pharma- und Kosmetikbereich, für Anstrichfarben, für Wasch- und Reinigungsmittel, in Nahrungsmitteln und als Ölfeldchemikalie.

15

27. Verwendung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass man als alleinigen Stabilisator für die Polymerdispersion amphiphile Polymere aufgebaut aus mindestens einem hydrophoben Block A bestehend aus Polyisobuten und mindestens einem hydrophilen Block B bestehend aus Polyalkylenoxid oder Mischungen dieser amphiphilen Polymere einsetzt, wobei die Stabilisatoren mindestens eine der Strukturen A_pB_q aufweisen, worin p und q unabhängig voneinander von 1 bis 8 bedeuten und wobei

20

A für einen Polyisobutenblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50000,

25

und

B für einen Polyalkylenoxidblock mit einer mittleren Molmasse M_n von 200 bis 50 000 stehen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/001231

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F8/00 C08G81/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/30882 A (AVECIA LIMITED; THETFORD, DEAN; BARNETT, STUART) 3 May 2001 (2001-05-03) cited in the application claim 1 page 1, paragraphs 1,2 page 3, lines 30,31 page 5, lines 6,7 page 5, line 14 - line 19	1-5,7-9, 11-21, 25-27
Y	US 2004/007153 A1 (THETFORD DEAN ET AL) 15 January 2004 (2004-01-15) claims 1,2 page 1, paragraph 2 page 3, paragraph 32 page 5, paragraph 53	1-5,7-9, 11-21, 25-27

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 May 2005

Date of mailing of the international search report

13/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818, Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lauteschlaeger, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/001231

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0130882	A	03-05-2001	AT 254147 T	15-11-2003
			AU 7301800 A	08-05-2001
			CN 1382173 A	27-11-2002
			DE 60006571 D1	18-12-2003
			DE 60006571 T2	30-09-2004
			EP 1228118 A1	07-08-2002
			WO 0130882 A1	03-05-2001
			JP 2003513127 T	08-04-2003
			US 6743855 B1	01-06-2004
US 2004007153	A1	15-01-2004	AU 9574601 A	21-05-2002
			EP 1337574 A1	27-08-2003
			WO 0238645 A1	16-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001231

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F8/00 C08G81/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 01/30882 A (AVECIA LIMITED; THETFORD, DEAN; BARNETT, STUART) 3. Mai 2001 (2001-05-03) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 Seite 1, Absätze 1,2 Seite 3, Zeilen 30,31 Seite 5, Zeilen 6,7 Seite 5, Zeile 14 - Zeile 19	1-5,7-9, 11-21, 25-27
Y	US 2004/007153 A1 (THETFORD DEAN ET AL) 15. Januar 2004 (2004-01-15) Ansprüche 1,2 Seite 1, Absatz 2 Seite 3, Absatz 32 Seite 5, Absatz 53	1-5,7-9, 11-21, 25-27



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. Mai 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/05/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lauteschlaeger, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/001231

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0130882	A	03-05-2001	AT 254147 T 15-11-2003
		AU 7301800 A 08-05-2001	
		CN 1382173 A 27-11-2002	
		DE 60006571 D1 18-12-2003	
		DE 60006571 T2 30-09-2004	
		EP 1228118 A1 07-08-2002	
		WO 0130882 A1 03-05-2001	
		JP 2003513127 T 08-04-2003	
		US 6743855 B1 01-06-2004	
US 2004007153	A1	15-01-2004	AU 9574601 A 21-05-2002
		EP 1337574 A1 27-08-2003	
		WO 0238645 A1 16-05-2002	

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44bis)

Applicant's or agent's file reference 0000055339	FOR FURTHER ACTION	See item 4 below
International application No. PCT/EP2005/001231	International filing date (<i>day/month/year</i>) 08 February 2005 (08.02.2005)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 13 February 2004 (13.02.2004)
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 bis.1(a).
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.
3. This report contains indications relating to the following items:

<input checked="" type="checkbox"/> Box No. I	Basis of the report
<input type="checkbox"/> Box No. II	Priority
<input type="checkbox"/> Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
<input type="checkbox"/> Box No. IV	Lack of unity of invention
<input checked="" type="checkbox"/> Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
<input type="checkbox"/> Box No. VI	Certain documents cited
<input type="checkbox"/> Box No. VII	Certain defects in the international application
<input checked="" type="checkbox"/> Box No. VIII	Certain observations on the international application
4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44bis.3(c) and 93bis.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44bis .2).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Date of issuance of this report 04 October 2006 (04.10.2006)
Facsimile No. +41 22 338 82 70	Authorized officer <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Ellen Moyse</div> e-mail: pt05@wipo.int